INSTITUTUL POLITEHNIC IAŞI
FACULTATEA DE TEHNOLOGIE CHIMICĂ

Conf. dr. Olga Vicol Şef lucr. dr. Ioan Berdan
Şef lucr. Lucia Bosnea

CURS
DE CHIMIE ANORGANICĂ

Partea II

Iaşi — 1989

INSTITUTUL POLITEHNIC IASI
FACULTATEA DE TEHNOLOGIE CHIMICA

Paul Chirita

Conf.dr. OLGA VICOL Sef lucr.dr. IOAN BERDAN

Sef lucr. LUCIA BOSNEA

CURS
de
CHIMIE ANORGANICA

Partea II

CHIRITĂ PAUL

CUPRINS

13.Elementele grupei V-A pag.
13.1.Caracterе generale.....292
13.2.Azotul şi compuşii săi.....294
13.2.1.Azotul.....294
13.2.2.Combinaţiile azotului la stările de oxidare -III, -II şi -I 296
13.2.2.1.Amoniacul.....296
13.2.2.2.Hidrazina.....300
13.2.2.3.Hidroxilamina.....300
13.2.3.Combinaţiile azotului la stările de oxidare +I şi +II 301
13.2.4.Combinaţiile azotului la starea de oxidare +III.....304
13.2.5.Combinaţiile azotului la starea de oxidare +IV.....305
13.2.6.Combinaţiile azotului la starea de oxidare +V.....307.
13.3.Fosforul şi combinaţiile sale
13.3.1.Fosforul.....312
13.3.2.Combinaţiile fosforului cu hidrogenul.....315
13.3.3.Combinaţiile fosforului la starea de oxidare +I.....316
13.3.4.Combinaţiile fosforului la starea de oxidare +III.....316
13.3.5.Combinaţiile fosforului la starea de oxidare +V.....318
13.3.5.1.Combinaţiile fosforului cu halogenii.318
13.3.5.2.Pentaoxidul de difosfor.....318
13.3.5.3.Acizii fosforici.....319
13.3.5.4.Combinaţiile fosforului cu azotul....323
14.Elementele grupei IV-A
14.1.Caracterе generale.....324
14.2.Carbonul şi combinaţiile sale.....327
14.2.1.Carbonul.....327
14.2.2.Combinaţiile carbonului cu hidrogenul.....331
14.2.3.Combinaţiile carbonului cu halogenii.....331
14.2.4.Oxidul de carbon.....332

14.2.5.Dioxidul de carbon.Acidul carbonic.Carbonaţi..336
14.2.6.Acidul cianhidric.....338
14.2.7.Acidul tiocianic.....339
14.3.Siliciul şi combinaţiile sale
14.3.1.Siliciul.....340
14.3.2.Combinaţiile siliciului cu hidrogenul.....342
14.3.3.Combinaţiile siliciului cu halogenii.....343
14.3.4.Dioxidul de siliciu.Acidul silicic.Silicaţi...346
14.3.5.Carbura de siliciu.....350
14.3.6.Nitrura de siliciu.....351

Partea a III-a.Chimia elementelor metalice.....352
1.Generalităţi.....352
1.1.Poziţia metalelor în sistemul periodic.Structură electronică.....352
1.2.Clasificarea metalelor.....358
1.3.Electronegativitatea metalelor.....359
2.Starea metalică.Proprietăţile mecanice şi fizice ale metalelor.....361
2.1.Structura cristalină a metalelor.Reţele metalice.....361
2.2.Teorii ale legăturii metalice.....367
2.2.1.Teoria electronilor liberi.....368
2.2.2.Teoria benzilor(zonelor) de energie.....374
2.3.Proprietăţile mecanice şi fizice ale metalelor.....380
2.3.1.Proprietăţi mecanice.....380
2.3.2.Proprietăţi fizice.....382
2.3.2.1.Dimensiuni atomice şi ionice.Densitate. Puncte de tranziţie 382
2.3.2.2.Proprietăţi termice şi electrice.....384
2.3.2.3.Proprietăţi magnetice.....387
2.3.2.4.Proprietatea metalelor de a forma aliaje.390
3.Proprietăţile chimice ale metalelor.....398
3.1.Generalităţi.....398
3.2.Caracterul reducător al metalelor.Seria de activitate403
3.3.Echilibre redox cu participarea atomilor şi ionilor metalici.....404
3.3.1.Tăria oxidanţilor şi a reducătorilor.....405
3.3.2. Electrozi şi procese de electrod.Potenţial standard de electrod.....407

3.3.3. Elemente (pile) galvanice.....411
3.3.4.Potenţialul standard de electrod şi activitatea metalelor.Seria electrochimică a tensiunilor...414
3.3.5.Celule de electroliză.....419
3.4.Coroziunea metalelor.Protecţia anticorozivă.....422
3.4.1.Coroziunea metalelor.....422
3.4.2.Protecţia anticorozivă a metalelor.....426
4.Tipuri generale de combinaţii metalice.....428
4.1.Hidruri metalice.....428
4.2.Oxizi metalici.....430
4.3.Hidroxizi metalici.....432
4.4.Halogenuri şi pseudohalogenuri.....434
4.5.Sulfuri metalice.....437
4.6.Săruri ale acizilor oxigenaţi.....438
4.7.Combinaţii conţinînd metalele sub formă de oxoanioni.441
4.8.Combinaţii complexe.....443
4.8.1.Generalităţi.....443
4.8.2.Nomenclatura combinaţiilor complexe.....446
4.8.3.Tipuri generale de combinaţii complexe.....447
4.8.4.Corelaţia dintre numărul de coordinare şi geometria combinaţiilor complexe.....451
4.8.5.Clase speciale de combinaţii complexe.....451
5.Metode generale de obţinere a metalelor.....455
5.1.Metoda descompunerii termice.....457
5.2.Metoda reducerii chimice.....459
5.3.Metoda reducerii electrolitice.....461
6.Metale din blocul s.....466
6.1.Metale din grupa I-A (metale alcaline).....466
6.1.1.Caractere generale.....466
6.1.2.Stare naturală.Obţinere.Proprietăţi.....467
6.1.3.Combinaţiile metalelor alcaline.....471
6.2.Metale din grupa II-A.....477
6.2.1.Caractere generale.....477
6.2.2.Beriliu şi magneziu.....479
6.2.2.1.Stare naturală.Obţinere.Proprietăţi.....479
6.2.2.2.Combinaţii cu Be(II) şi Mg(II).....481
6.2.3.Metale alcalino-pămîntoase (Ca,Sr,Ba,Ra).....484
6.2.3.1.Stare naturală.Obţinere.Proprietăţi.....484
6.2.3.2.Combinaţii cu M(II).....485

7.Metale din blocul p.....488
7.1.Caractere generale.....488
7.2.Metale din grupa III-A.....489
7.2.1.Caractere generale.....489
7.2.2.Stare naturală.Obţinere.Proprietăţi.....491
7.2.3.Combinaţii cu M(III), M(II) şi M(I).....495
7.3.Metale din grupa a IV-A.....498
7.3.1.Caractere generale.....498
7.3.2.Stare naturală.Obţinere.Proprietăţi.....499
7.3.3.Combinaţii cu M(IV) şi M(II).....502
8.Metale din blocul d 505
8.1.Generalităţi.....505
8.2.Metale din grupa III-B.....509
8.2.1.Caractere generale.....510
8.2.2.Stare naturală .Obţinere.Proprietăţi.....510
8.2.3.Combinaţii cu M(III).....511
8.3.Metale din grupa IV-B.....513
8.3.1.Caractere generale.....513
8.3.2.Stare naturală.Obţinere.Proprietăţi.....514
8.3.3.Combinaţii cu M(II), M(III) şi M(IV).....516
8.4.Metale din grupa V-B.....518
8.4.1.Caractere generale.....518
8.4.2.Stare naturală.Obţinere,Proprietăţi.....519
8.4.3.Combinaţii ale metalelor din grupa V-B.....521
8.5.Metale din grupa VI-B.....523
8.5.1.Caractere generale.....523
8.5.2.Stare naturală.Obţinere.Proprietăţi.....525
8.5.3.Combinaţiile metalelor din grupa VI-B.....527
8.5.3.1.Combinaţii cu M(II) şi M(III).....527
8.5.3.2.Combinaţii cu M(IV) şi M(V).....529
8.5.3.3.Combinaţii cu M(VI).....530
8.6.Metale din grupa VII-B.....533
8.6.1.Caractere generale.....533
8.6.2.Stare naturală.Obţinere.Proprietăţi.....535
8.6.3.Combinaţiile metalelor din grupa VII-B.....537
8.6.3.1.Combinaţii cu M(II).....538
8.6.3.2.Combinaţii cu M(III) şi M(IV).....539
8.6.3.3.Combinaţii cu M(VI).....542
8.6.3.4.Combinaţii cu M(VII).....542

8.7.Metale din grupa a VIII-B.....544
8.7.1.Generalităţi.....544
8.7.2.Metale din subgrupa fierului.....546
8.7.2.1.Caractere generale.....546
8.7.2.2.Stare naturală.Obţinere.Proprietăţi.....547
8.7.2.3.Combinaţii ale Fe,Co,Ni.....552
8.7.2.3.1.Combinaţii cu M(II).....552
8.7.2.3.2.Combinaţii cu M(III) şi M(VI).....554
8.7.3.Metale platinice.....557
8.7.3.1.Caractere generale.....557
8.7.3.2.Stare naturală.Obţinere.Proprietăţi.....558
8.7.3.3.Combinaţii ale metalelor platinice.....559
8.8.Metale din grupa I-B.....562
8.8.1.Caractere generale.....562
8.8.2.Stare naturală.Obţinere.Proprietăţi.....563
8.8.3.Combinaţii ale metalelor din grupa I-B.....567
8.8.3.1.Combinaţii cu M(I).....567
8.8.3.2.Combinaţii cu M(II) şi M(III).....569
8.9.Metale din grupa II-B.....573
8.9.1.Caractere generale.....573
8.9.2.Stare naturală.Obţinere.Proprietăţi.....574
8.9.3.Combinaţii ale Zn, Cd şi Hg.....577
9.Metale din blocul f.....583
9.1.Generalităţi.....583
9.2.Lantanide.Caractere generale.....584
9.2.1.Proprietăţi fizice şi chimice.....585
9.2.2.Combinaţiile lantanidelor.....586
9.3.Actinide.Caractere generale.....588
Bibliografie.....592

CAP.13 ELEMENTELE GRUPEI V A

13.1. Caractere generale

In grupa V-a a sistemului se află aşezate elementele: azotul, fosforul, arseniul, stibiul (antimoniul) şi bismutul. Structura electronică generală este $ns^2\ np^3$.

Tabel 13.1.

Element	Simbol	Nr. atomic	Invelişul de electroni	Electronegat.	Pot. ion eV	Stări de oxidare
Azot	N	7	$[He]2s^22p^3$	3,07	14,54	-III, -II, -I, 0, +I, +II, +III, +IV, +V
Fosfor	P	15	$[Ne]3s^23p^3$	2,19	11,0	-III 0 +III +V
Arsen	As	33	$[Ar]3d^{10}4s^24p^3$	2,10	10,0	-III 0 +III +V
Stibiu	Sb	51	$[Kr]4d^{10}5s^25p^3$	1,82	8,64	-III 0 +III +V
Bismut	Bi	83	$[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^26p^3$	1,67	8,00	-III 0 +III +V

Proprietăţile elementelor

Ca şi în celelalte grupe ale sistemului periodic, primul element, azotul, se deosebeşte de celelalte elemente prin multe proprietăţi fizice şi chimice. Azotul este singurul element gazos, cu molecula biatomică (N_2) fără modificaţii alotropice. Fosforul, arseniul şi stibiul sînt solide ce prezintă mai multe modificaţii alotropice, dintre care una are caracter metalic. Bismutul prezintă numai o singură formă cu structură metalică. Formele nemetalice ale P, As, Sb prezintă molecule tetraedrice a căror stabilitate scade în ordinea $P_4 > As_4 > Sb_4$. Formele metalice sînt izomorfe şi prezintă structură stratificată.

Stări de oxidare negative

Ioni monoatomici negativi $-E^3$ - se cunosc numai în combinaţii în stare solidă (azoturi, fosfuri, arseniuri metalice); în soluţie apoasă aceste combinaţii hidrolizează:

$$Mg_3N_2 + 6H_2O = 3\ Mg(OH)_2 + 2NH_3;\quad Ca_3P_2 + 6H_2O = 3Ca(OH)_2 + 2PH_3$$

Combinaţiile cu hidrogenul de tip EH_3, sînt combinaţii covalente gazoase, cu caracter reducător, a căror stabilitate scade în ordinea $NH_3 > PH_3 > AsH_3 > SbH_3$. Dacă NH_3 se descompune

la temperaturi mai mari de 500°, BiH_3 se descompune chiar în momentul formării. Unele proprietăţi ale acestor hidruri sînt date în tabelul 13.2. Caracterul reducător al acestor hidruri creşte de la NH_3 la BiH_3.

Tabel 13.2

Unele proprietăţi ale hidrurilor elementelor gr.V A

Hidrura	ΔH form Kcal.mol	Energ.leg E-H Kcal/mol	Caract. ionic %	Unghiul HEH	Cel (V) E/EH_3	temp.desc °C
NH_3	-11	93,4	21	107°3'	-	500
PH_3	-2,3	76,4	0,5	95°7'	+0,06	440
AsH_3	+43	58,6	0,2	91°5'	-0,60	3-400
SbH_3	-	-	-	91°	-0,51	25
BiH_3	-	-	-	-	- 0,80	25

Datorită perechii de electroni nepartiipante aceste hidruri au capacitatea de a fixa protonul formînd ioni "oniu". Tendinţa de a forma aceşti ioni scade de la NH_3 la AsH_3; se cunosc astfel ioni amoniu (NH_4^+), fosfoniu (PH_4^+), însă ionii arsoniu (AsH_4^+) sînt foarte puţin stabili. Ca radicali organici se formează compuşi oxiu (ER_4^+) stabili chiar şi pentru stibiu.

Stări de oxidare pozitive

Ioni monoatomici pozitivi (E^{3+}) formează numai stibiul şi bismutul ce nu sînt stabili în soluţie apoasă datorită hidrolizei:

$$Sb^{3+} + H_2O \rightleftharpoons SbO^+ + 2H^+;\ Bi^{3+} + H_2O \rightleftharpoons BiO^+ + 2H^+$$

Acest fapt dovedeşte că şi Sb şi Bi au tendinţa de a forma legătură cu caracter covalent E-O.

Principalele stări de oxidare pozitive ale acestor elemente sînt + III şi +V. Azotul este singurul element ce formează compuşi la toate stările de oxidare pozitive de la +I la +V In compuşii oxigenaţi elementele formează legături σ şi π; azotul formează legături π_{pp} iar fosforul şi arsenul legături π_{pd}.

Toţi oxizii azotului sînt combinaţii endoterme, monomere, pe cînd oxizii celorlalte elemente sînt compuşi exotermi (tabel 13.3) şi dimeri. Odată cu scăderea caracterului nemetalic al elementului scade şi caracterul acid al oxidului. Astfel, oxizii azotului, fosforului sînt anhidride, Sb_4O_6 este amfoter,

iar Bi_2O_5 are caracter bazic.

Oxoacizii importanţi se găsesc la stările de oxidare + III şi + V.

Oxoacizii la starea de oxidare +III sînt reducători, iar aciditatea scade în ordinea $HNO_2 > H_3PO_3 > H_3AsO_3 > Sb(OH)_3$.

In cazul oxoacizilor de la starea de oxidare +V tăria scade în aceeaşi ordine $HNO_3 > H_3PO_4 > H_3AsO_4$.

Tabel 13.3.

Unele proprietăţi ale compuşilor elementelor gr.V A

ΔH_{form} Kcal/mol	$\mathcal{E}^{\circ}_{el}$ (V)	K_1 ionizare	K_1
N_2O_5 -10,7	NO_3^-/NO_2^- + 0,94	HNO_2 6.10^{-4}	HNO_3-ac.tare
P_4O_{10} +648	PO_4^{3-}/PO_3^{3-} -0,28	H_3PO_3 5.10^{-2}	H_3PO_4 $7,5.10^{-3}$
As_4O_{10} +928	AsO_4^{3-}/AsO_2^- +0,56	H_3AsO_3 5.10^{-10}	H_3AsO_4 6.10^{-3}
Sb_4O_{10} +984			$H[Sb(OH)_6]$ 1.10^{-11}

Geometria diferitelor molecule, precum şi numerele de coordinare faţă de fluor şi oxigen, depind de perioada în care se află elementul. Astfel pe măsură creşterii valorii lui Z, se trece de la compuşi cu n.c = 3(structură trigonală) la compuşi cu n.c 4 şi 6 (structuri tetraedrice şi octoedrice).

perioada 2 n.c = 3 NH_3, NX_3, HNO_3

perioada 3 n.c = 4,6 PX_5, $[PF_6]^-$, H_3PO_4

perioada 5 n.c = 4,6 AsX_5 $[AsF_6]^-$, H_3AsO_4

perioada 6 n.c = 4,6 SbX_5 $[SbX_6]^-$, $H[Sb(OH)_6]$

13.2. Azotul şi compuşii săi

14,0067

13.2.1. Azotul $_7N$

Starea naturală

In stare liberă azotul se găseşte în aerul atmosferic în proporţie de 78,09% în volum şi 75,53% în greutate.

Sub formă combinată azotul se găseşte ca salpetru de Chile ($NaNO_3$) şi salpetru de India (KNO_3); se găseşte de asemenea, şi în toate combinaţiile organice ce alcătuiesc materia vie.

Metode de obţinere

Azotul se obţine din aer deoarece se găseşte în proporţie foarte mare. În cantităţi mici, la nivel de laborator el se obţine şi din combinaţii.

Metode industriale de obţinere a azotului

În cantităţi mari azotul se obţine prin distilarea fracţionată a aerului lichid; p.f. N_2=-195,8°C iar p.f.O_2=-182,87°C. Se fac distilări fracţionate repetate, iar azotul având p.f. mai coborît distilării întîi. El se purifică de oxigen fie prin trecerea prin tuburi ce conţin cupru încălzit (şi se obţine în acest caz CuO), fie prin amestecrae cu hidrogen şi trecere peste catalizator de Ni la cald (obţinîndu-se astfel apa). Se livrează în butelii comprimat la 150-200 atm.

Metode de laborator de obţinere a azotului

În laborator azotul se obţine prin descompunerea termică a azotitului de amoniu , a dicromatului de amoniu sau a azidei de sodiu.

$$NH_4NO_2 = N_2 + 2H_2O \; ; \quad (NH_4)Cr_2O_7 = Cr_2O_3 + 4H_2O + N_2 ;$$

Proprietăţile azotului

În condiţii normale azotul este un gaz fără culoare, fără miros, fără gust, puţin solubil în apă (20 cm^3 la 1 l apă). Densitatea e 0,9671 ; p.f. = - 195,8°C, iar p.t. =-210°C. Molecula de azot este biatomică, cu legături puternice între atomi, energia de disociere fiind mare - ΔH = + 225 Kcal/mol. Prin acţiunea descărcărilor electrice se obţin atomi liberi de azot care sînt foarte reactivi, La 4000° K gradul de disociere e 2,9 % ,iar la 5000° K de 26%.

La temperaturi înalte sau sub influenţa catalizatorilor azotul devine reactiv reacţionînd cu multe nemetale şi metale.

- reacţia cu oxigenul se petrece la temperatura arcului electric cînd se formează NO;
- reacţia cu hidrogenul are loc la 500°C şi în prezenţa de catalizatori (Fe activ) cu formare de NH_3;
- reacţiile cu halogenii şi cu sulful nu au loc direct;
- reacţia cu carbonul,la temperatura arcului electric,

conduce la formarea de dician $(CN)_2$, HCN;

- reacţia cu metalele conduce la formare de nitruri; nitrurile metalelor grupelor principale au compoziţia stoichiometrică (Li_3N, Mg_3N_2, AlN, Si_3N_4), iar cele ale metalelor tranziţionale sînt de tip interstiţial

15.2.2. Compuşii azotului la stările de oxidare - III, -II şi -I

15.2.2.1. Amoniacul NH_3

Stare naturală

In atmosfera terestră se găseşte în cantităţi mici. Se găseşte în fumerolele vulcanilor; ca săruri de amoniu se găseşte în apele unor rîuri, a mărilor, în depozitele de gips.

Metode de obţinere

Amoniacul, fiind un compus cu multiple întrebuinţări se obţine pe cale industrială şi pe cale de laborator.

Metode industriale de obţinere a NH_3

In industrie, amoniacul se obţine prin sinteză sau din apele amoniacale obţinute la distilarea uscată a cărbunilor de pămînt.

Sinteza din elemente

Este mezoda cea mai răspîndită bazată pe reacţia de echilibru:

$$N_2 + 3\,H_2 \rightleftharpoons 2\,NH_3 \qquad \Delta H = -11 \text{ Kcal/mol.}$$

După cum se observă reacţia este exotermă şi se petrece cu micşorare de volum.

Condiţiile reacţiei au fost studiate pentru prima dată de F.Haber (1903-1908), care a dat condiţiile de realizare a ei şi în anul 1919 a primit pentru aceasta premiul Nobel. C.A. Bosch a studiat de asemenea, condiţiile realizării acestei sinteze (1913 - 1917).

Reacţia necesită temperaturi de lucru mai joase şi presiuni ridicate. La temperaturi scăzute, viteza de reacţie este mică şi de aceea se introduc catalizatori (Fe metalic fin divizat obţinut prin reducerea Fe_3O_4 cu H_2, şi apoi amestecat cu Al_2O_3 şi K_2O). Temperatura optimă de lucru este 500°C, iar presiunea e de 200-1000 atm.

Sinteza propriu-zisă se realizează, în funcţie de presiunea de lucru, în două tipuri de instalaţii:

- Haber-Bosch; p = 100-200 atm; t = 500°C; catalizator: Fe redus; se obţine soluţie de amoniac 25%
- Claude ; p = 1000 atm; t = 500°C; catalizator: Fe

redus; se obţine amoniac lichefiat.

Procedeul amoniacal

Cărbunii de pământ conţin aproximativ 0,5-2% azot sub formă de combinaţii organice. La distilarea uscată a acestora azotul trece sub formă de amoniac în proporţie de 25%. Se spală gazele cu apă şi soluţiile obţinute conţin amoniacul sub formă de săruri: $(NH_4)_2CO_3$; NH_4Cl, $(NH_4)_2SO_4$. Se tratează aceste soluţii la cald cu apă de var şi se obţine amoniac.

$$(NH_4)_2CO_3 + Ca(OH)_2 = CaCO_3 + 2H_2O + 2NH_3$$

Amoniacul se livrează în butelii sub formă lichefiată sau ca soluţie 25% sau 35%.

Metode de obţinere în laborator

In laborator amoniacul se obţine prin tratarea sărurilor de amoniu cu baze în soluţii concentrate:.

$$NH_4Cl + NaOH = NaCl + H_2O + NH_3;\ 2NH_4Cl + Ca(OH)_2 =$$

$$= CaCl_2 + 2H_2O + 2\ NH_3$$

Proprietăţile amoniacului

Proprietăţi fizice

In condiţii normale amoniacul este un gaz fără culoare, cu miros înţepător, iritant; p.f. = -33,4°C; p.t. = -78°C; densitatea gazului este 0,597 (raport cu aerul). Este foarte solubil în apă; la 0°C 1 l apă dizolvă 1150 l NH_3. La 15°C soluţiile de 25% NH_3 are d= 0,91.

Structura moleculei de amoniac e de piramidă triunghiulară turtită, cu $\widehat{HNH}$ = 107°3' fapt ce indică că azotul suferă hibridizarea tetraedrică cu un orbital hibrid sp^3 ocupat de o pereche de e neparticipanţi.

Amoniacul lichid se prezintă ca un lichid incolor , cu molecule asociate prin legături de hidrogen, ce nu conduce curentul electric. El are multe asemănări cu apa prin existenţa asociaţiilor moleculare şi prin tipul de disociere:

$$2\ H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HO^- \ ;\ 2NH_3 \rightleftharpoons NH_4^+ + NH_2^-$$

Trecerea de la starea lichidă (cu molecule asociate) la starea gazoasă (monomoleculară) se face cu absorbţie mare de căldură, fapt folosit la producerea de temperaturi joase; căldura de vaporizare e 327 cal/mol.

Proprietăţi chimice

Sub acţiunea descărcărilor electrice, a radiaţiilor UV

disociază în elemente. Amestecul de aer cu 22% NH_3 explodează la încălzire; la t > 500° $2NH_3 = N_2 + 3H_2$.

In curent de aer amoniacul nu arde, în timp ce în curent de oxigen arde dînd, în funcţie de condiţii, azot sau oxid de azotă

$2NH_3 + 3/2\ O_2 = N_2 + 3H_2O$ fără catalizator

$4NH_3 + 5O_2 = 4NO + 6H_2O$; 750°-900°C; Pt catalizator

Reacţia cu apa e una din reacţiile impertante ale amoniacului. La dizolvare în apă are loc două procese: unul fizic de dizolvare şi unul chimic de combinare. Intr-o soluţie 1 N de amoniac numai 0,42% molecule de amoniac se combină cu apa după schema:

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + HO^- \qquad K_b = \frac{[NH_4^+][HO^-]}{[NH_3][H_2O]} = 4.10^{-5}$$

In soluţia de amoniac nu s-au decelat molecule de NH_4OH ; este o bază slabă, căci numai puţine molecule reacţionează cu apa. S-a calculat că dacă toate moleculele de amoniac ar reacţiona cu apa soluţia ar avea caracter de bază tare.

Amoniacul dă două tipuri de reacţii: de adiţie şi de substituţie.

Reacţii de adiţie. Ele sînt posibile datorită perechii de e neparticipanţi. Cea mai simplă adiţie fiind a ionului de hidrogen (protonul) cînd se formează ionul amoniu:

$NH_3 + H^+ \longrightarrow NH_4^+$. Ionul amoniu seamănă bine în ce priveşte proprietăţile cu ionii metalelor alcaline cu care se poate înlocui izomorf în unele săruri (alaunii).

Amoniacul poate adiţiona şi unele molecule dînd compuşi de adiţie ($CaCl_2.8NH_3$, $H_3B.NH_3$, $PCl_3.8NH_3$), sau ammine complexe ($[Co(NH_3)_6]Cl_3$, $[Cu(NH_3)_4]SO_4$, $[Ni(NH_3)_6]Cl_2$)(rol de ligand) .

Reacţii de substituţie

Atomii de hidrogen pot fi substituiţi atît de nemetale, cît şi de metale.

Substituţia cu nemetale duce la formare de derivaţi aminici - NH_2X - halogen amino; NH_2Cl - cloramina.

- NHX_2 - dihalogenamina ; $NHCl_2$ - dicloramina
- NX_3 - trihalogenură de azot; NCl_3- triclorura de azot.

Substituţia cu metale duce la formare de compuşi de tipul:

$-NH_2$ - amiduri; $NaNH_2$ - amidura de sodiu sau a altor metale alcaline, alcalino-pămîntoase

$>NH$ - imiduri; Li_2NH, BaNH, PbNH

$\equiv N$ - nitruri; Ca_3N_2, Mg_3N_2, NAl.

Reacţia de identificare a moleculei de amoniac şi a ionului NH_4^+ se face cu <u>reactiv Nessler</u>, în mediu puternic alcalin, cînd se formează o coloraţie sau un precipitat roşu brun:

$$2K_2\left[HgI_4\right] + NH_3 + KOH = \left[\begin{array}{c} Hg \\ \diagdown I \quad \diagup I \\ Hg \\ \diagup I \quad \diagdown NH_2 \end{array}\right]_n + 5KI + H_2O$$

<u>Săruri de amoniu</u>

Sărurile de amoniu seamănă cu cele ale metalelor alcaline prin tipul de reţea de cristalizare, solubilitate, diferite reacţii specifice etc.

In soluţie apoasă se comportă ca electroliţi tari.

In stare solidă disociază termic cu eliberare de amoniac, temperatura de disociere fiind cu atît mai joasă cu cît acidul este mai slab.

<u>Clorura de amoniu</u> (ţipirig) se prezintă ca o sare solidă albă, foarte solubilă în apă; Cl la aproximativ 350° se descompune reversibil (sublimare aparentă): $NH_4Cl \rightleftharpoons NH_3 + HCl$. In apă suferă hidroliză acidă $(NH_4^+ + Cl^-) + H_2O \rightleftharpoons NH_4OH + (H^+ + Cl^-)$ hidroliza avansează la cald; iniţial pH ~ 7.

<u>Azotatul de amoniu</u>- sare solidă albă, foarte solubilă în apă, ce la încălzire (170°C) se descompune: $NH_4NO_3 = N_2O + 2H_2O$. La 700°C reacţia de descompunere este: $NH_4NO_3 = N_2 + 1/2O_2 + 2H_2O$.

<u>Carbonatul de amoniu</u>- sare solidă albă ce miroase a amoniac chiar la temperatura camerei; la 60°C descompunerea este completă: $(NH_4)_2CO_3 = 2NH_3 + CO_2 + H_2O$ (praf de copt).

<u>Acţiune fiziologică</u>

Datorită mirosului înţepător şi iritant amoniacul atacă ochii şi căile respiratorii. In proporţie de 0,5% în aer poate avea acţiune mortală, atacînd globulele roşii, ficatul, rinichiul, ganglionii cerebrali.

<u>Domeniul de utilizare</u>

<u>Amoniacul</u> se utilizează pe scare largă la fabricarea HNO_3, a sărurilor de amoniu, a carbonatului de sodiu, a ureei. De asemnea, se întrebuinţează în industria medicamentelor, a mătăsii artificiale, a îngrăşămintelor chimice. Amoniacul lichid se foloseşte la instalaţiile frigorifice pentru pro-

ducere de temperaturi joase.

Clorura de amoniu (NH_4Cl - ţipirig) este utilizat la decaparea metalelor.

Azotatul de amoniu (NH_4NO_3) se foloseşte la obţinerea amestecurilor răcitoare, la obţinerea exploziilor şi ca îngrăşământ agricol.

Sulfatul de amoniu - $(NH_4)_2SO_4$ este utilizat ca îngrăşământ agricol.

13.2.2.2. Hidrazina - $H_2N - NH_2$

Hidrazina se obţine prin oxidarea amoniacului cu NaClO în prezenţa gelatinei, pentru a împiedeca descompunerea NH_2Cl formată intermediar.

$$NH_3 + NaClO = NH_2Cl + NaOH \; ; \; NH_2Cl + NH_3 = N_2H_4 + HCl$$

Hidrazina este un lichid incolor, foarte avid de apă, fumegător, cu miros slab de amoniac. Are caracter mai slab bazic decît NH_3, în apă suferind disocierea

$$H_2N - NH_2 + H_2O \rightleftharpoons \left[H_2N - NH_3\right]^+ + HO^-$$

Cu acizii, hidrazina formează săruri de hidrazinium; acestea se prezintă sub formă solidă şi sînt nestabile termic.

$\left[H_2N - NH_3\right] Cl$ - clorhidrat de hidrazinium

$\left[H_3N - NH_3\right] SO_4$ - sulfat de hidrazinium

La cald hidrazina disproporţionează: $3N_2H_4 = 4NH_3 + N_2$

Are caracter oxidoreducător, caracterul reducător fiind mai puternic $2N^{-II} = N_2 + 4\bar{e}$

$$4\,CuSO_4 + 8NaOH + H_2N - NH_2 = 2Cu_2O + 4Na_2SO_4 + 6H_2O + N_2$$

$$4\,KMnO_4 + 5N_2H_4 + 6\,H_2SO_4 = 4MnSO_4 + 2K_2SO_4 + 16H_2O + 5N_2$$

$\mathcal{E}^{\circ}_{el} : {}^{N_2/N_2H_4}(HO^-) = -1{,}16$ V ; $\mathcal{E}^{\circ}_{N_2H_4/NH_4OH} = +0{,}1$V

Hidrazina este folosită ca agent de reducere pentru obţinerea unor metale - Cu, Ag, Hg, Au, Pt. Este o substanţă otrăvitoare.

13.2.2.3. Hidroxilamina NH_2OH

Hidroxilamina se obţine prin electroliza soluţiei 10% HNO_3 cu catod de Pb amalgamat:

$$NO_3^- + 7H^+ + 6\,\bar{e} = NH_2OH + 2H_2O$$

Hidroxilamina este un solid alb, delicvescent, ugor solubilă în apă, și otrăvitoare. La temperatura camerei se descompune (disproporționează):

$$3\ NH_2OH = N_2 + NH_3 + 3H_2O$$

Formează săruri care sînt mai stabile decît ea:

$[NH_3OH]Cl$ sau $NH_2OH.HCl$ - clorhidrat de hidroxilamină

$[NH_3OH]_2SO_4$ sau $2NH_2OH.H_2SO_4$ - sulfat de hidroxilamină

Hidroxilamina prezintă atît funcție oxidantă cît și reducătoare, fiind mai puternic reducătoare.

- <u>funcția oxidantă</u>

$$N^{-I} + 2e = N^{-III} \quad \mathcal{E}^{\circ}_{el}=NH_2OH/NH_3=+0,42V$$

$$2Fe(OH)_2+NH_2OH + H_2O = 2Fe(OH)_3+NH_3$$

$$2HJ + NH_2OH = I_2 + H_2O + NH_3$$

- <u>funcția reducătoare</u>

$$2N^{-I} = N_2+2e^-; \quad \mathcal{E}^{\circ}_{el}\ N_2/NH_2OH=-3V(HO^-)$$

$$2\ CuSO_4 + 4NaOH + 2NH_2OH = Cu_2O + 2Na_2SO_4+5H_2O+N_2$$

$$2\ AgNO_3 + 2NaOH + 2NH_2OH = 2Ag + 2NaNO_3+4H_2O+N_2$$

15.2.3. <u>Compușii azotului la stările de oxidare +I și +II</u>

15.2.3.1. <u>Protoxidul de azot N_2O</u>

Protoxidul de azot se obține prin încălzirea NH_4NO_3 la temperaturi mai ridicate de 170°C.

$$NH_4NO_3 = N_2O + 2H_2O$$

Se prezintă ca un gaz incolor, cu gust dulceag, puțin solubil în apă și alcool: la 25°C 1 l H_2O dizolvă 0,6 l N_2O.

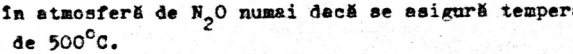
Soluțiile apoase au caracter neutru, ceea ce dovedește că nu eanhidridanici unui acid.

Încălzit peste 700°C se descompune $2N_2O = 2N_2+O_2$

Nu întreține arderea; substanțele combustibile (C,P,S) ard în atmosferă de N_2O numai dacă se asigură temperatura mai mare de 500°C.

Se comportă ca oxidant slab; amestecat cu H_2 explodează la cald $N_2O + H_2 = N_2 + H_2O$.

Molecula este liniară și nesimetrică; se admit două forme canonice în rezonanță.



Avînd acțiune narcotică (gaz ilariant) se utilizează în chirurgie ca narcotic -20%O_2+80% N_2O.

13.2.3.2. Oxidul de azot NO

Oxidul de azot este unul din cei mai importanți oxizi ai azotului, căci obținerea lui reprezintă prima etapă de preparare a HNO_3.

Metode de obținere

Metode industriale de obținere a NO

a) Sinteza din elemente. In anul 1785 Cavendish a dat metodă de "ardere a aerului" în arc electric.

$$N_2 + O_2 \rightleftharpoons 2NO \qquad \Delta H = + 21,6 \text{ Kcal/mol.}$$

Se trece un curent de aer, cu viteză mare, prin arc electric la 4200°K; apoi gazele se răcesc brusc sub 1000°C pentru ca NO să nu se descompună în elemente. Randamentul este destul de mic: la 4200°K se formează NO în proporție de 10%, iar la 1500°K în proporție de 0,1% NO.

In prezent, metoda a pierdut din importanță.

b) Oxidarea amoniacului în prezența Pt (catalizator) a Oswald în anul 1902:

$$4NH_3 + 5O_2 = 4\ NO + 6H_2O \qquad \Delta H = - 216,8 \text{ Kcal}$$

Se lucrează la 900° - 1000 °C în prezență de sită de platină; 95% din producția de HNO_3 se obține pe această cale.

Metode de laborator

In laborator oxidul de azot se obține prin reducerea HNO_3 diluat cu cupru metalic sau $FeSO_4$:

$$3Cu + 8HNO_3 = 3Cu(NO_3)_2 + 4H_2O + 2NO$$

$$6FeSO_4 + 2HNO_3 + 3H_2SO_4 = 3Fe_2(SO_4)_3 + 4H_2O + 2NO$$

Proprietățile oxidului de azot

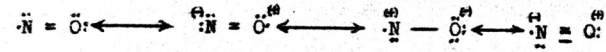
Proprietăți fizice. Oxidul de azot este un gaz incolor, puțin solubil în apă - la 0°C 1 l apă dizolvă 0,07 l NO - soluția fiind neutră. Are p.f. = -151°C, iar p.t.= -163°C. Este toxic.

In stare gazoasă molecula este monomeră, în stare lichidă e partial dimerizat, iar în stare solidă e total dimerizat.

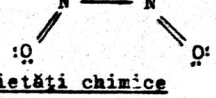
Structura moleculei poate fi interpretată atît prin TOM cît și prin TLV.

- T.O.M. $NO = \left[K,K\ (\sigma_{2s})^2 (\sigma^*_{2s})^2 (\sigma_{2p})^2\ (\pi_{2px} = \pi_{2py})^4 \cdot (\pi^*_{2px} = \pi^*_{2py})^1\right]$

- TLV - se admit mai multe forme canonice în rezonanţă



Molecula este paramagnetică şi dimerizarea este posibilă datorită electronului neîmperechiat de la azot:



Proprietăţi chimice

Oxidul de azot se oxidează în aer la temperaturi mai mici de 150°C la dioxid de azot: $2NO + O_2 \rightleftharpoons 2NO_2$; $\Delta H = -13,6$ Kcal/mol. La 25°C - echilibrul este complet deplasat spre dreapta; odată cu creşterea temperaturii echilibrul începe a se deplasa spre stînga, iar la 620°C reacţia nu are loc.

Se descompune în elemente doar la temperaturi mai mari de 1000°C.

Oxidul de azot dă două tipuri de reacţii principale: de oxido reducere şi de adiţie.

Reacţii de oxido reducere. Oxidul de azot este şi oxidant şi reducător.

Caracterul oxidant:

$2NO + H_2SO_3 = N_2O + H_2SO_4$;

$2NO + 5\ SnCl_2 + 12\ HCl = 2NH_4Cl + 5\ SnCl_4 + 2H_2O$

Caracterul reducător:

$6KMnO_4 + 10\ NO + 9H_2SO_4 = 6\ MnSO_4 + 3K_2SO_4 + 10HNO_3 + 4H_2O$

$K_2Cr_2O_7 + 2NO + 4H_2SO_4 = Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 2HNO_3 + 3H_2O$

Reacţii de adiţie

O soluţie acidulată de $FeSO_4$ absoarbe NO şi se transformă într-un produs brun, stabil în soluţie apoasă la rece. Structura acestui compus este $\left[Fe(H_2O)_5NO\right]SO_4$. La fierberea soluţiei NO se degajă, soluţia se decolorează rămînînd $FeSO_4$ nealterat. Aceasta este reacţia de recunoaştere a NO (reacţia inelului).

Oxidul de azot adiţionează şi halogeni formînd compuşi de nitrozil: $_2NO + Cl_2 = 2NOCl$ - compus covalent în stare gazoasă, iar în soluţie apoasă ionizează formînd cationul nitrozil NO^+.

Se cunosc şi alte săruri ce conţin cationul nitrozil NO^+: $NOHSO_4$, $NOClO_4$.

13.2.4. Compuşii azotului la starea de oxidare +III, N_2O_3, HNO_2

Trioxidul de azot N_2O_3

Trioxidul de azot se obţine prin reducerea HNO_3 diluat cu As_4O_6, sau din azotiţi trataţi cu acizi diluaţi:

$$4HNO_3 + As_4O_6 + 4H_2O = 4H_3AsO_4 + 2N_2O_3$$

$$NaNO_2 + H_2SO_4 = HNO_2 + NaHSO_4;\ 2HNO_2 = N_2O_3 + H_2O$$

Gazul care se obţine se condenseazâ la - 30°C într-un lichid albastru închis; la -102°C acesta se solidifică sub formă de cristale albastre deschis.

Trioxidul de azot lichid nu are p.f. net, iar de la t > -10°C se descompune: $N_2O_3 \rightleftharpoons NO + NO_2$. Nu s-a izolat trioxid de azot în stare gazoasă.

Trioxidul de azot se dizolvă în apă formînd acid azotos stabil la 0°C: $N_2O_3 + H_2O \rightleftharpoons 2HNO_2$.

Cu soluţii de hidroxizi alcalini formează azotiţi:

$$N_2O_3 + {}_2NaOH = 2\ NaNO_2 + H_2O$$

Acidul azotos şi sărurile sale: HNO_2 - M^INO_2

Acidul azotos nu se cunoaşte în stare liberă, ci numai în soluţie apoasă diluată rece. Se obţine prin acidularea soluţiilor de azotiţi la rece: $NaNO_2 + H_2SO_4 = HNO_2 + NaHSO_4$

La cald şi în soluţie apoasă se descompune:

$$3HNO_2 = HNO_3 + 2NO + H_2O$$

Acidul azotos este acid monoprotic slab cu $K_a = 4.10^{-4}$, prezentînd atît caracter oxidant, cît şi caracter reducător.

$$K_2Cr_2O_7 + 3HNO_2 + 4H_2SO_4 = Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 3HNO_3 + 4H_2O$$

$$\mathcal{E}^\circ_{NO_3^-/NO_2^-} = +0,94V$$

caracter reducător:

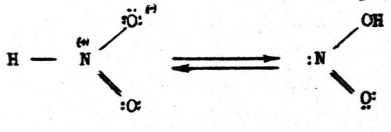
$$2KMnO_4 + 5HNO_2 + 3H_2SO_4 = K_2SO_4 + {}_2MnSO_4 + 5HNO_3 + 3H_2O$$

Caracter oxidant: $2KI + 2HNO_2 + H_2SO_4 = I_2 + K_2SO_4 + 2NO + 2H_2O$

$$\mathcal{E}^\circ_{NO_2^-/NO} = +0,98\ V$$

$$2FeSO_4 + 2H_2SO_4 + 2KNO_2 = Fe(SO_4)_3 + 2NO + K_2SO_4 + 2H_2O$$

Structura acidului azotos este dată sub forme tautomere cu echilibru, admise datorită a două serii de derivaţi.



I) II)

Pentru forma I se cunoaşte nitrometanul $H_3C - N(=O)-OH$

Pentru forma II se cunoaşte metil nitritul $:N(=O)-OCH_3$

Sărurile acidului - azotiţii sau nitriţii - sînt săruri mai stabile decît acidul.

Azotiţii metalelor alcaline se obţin prin încălzirea azotaţilor cu plumb: $NaNO_3 + Pb = NaNO_2 + PbO$.

Sînt săruri albe, solubile în apă, se topesc fără descompunere, cu caracter oxidoreducător ca şi acidul.

Azotitul de amoniu, la încălzire, se descompune cu eliberare de N_2: $NH_4NO_2 = N_2 + 2H_2O$.

Azotiţii metalelor grele se descompun la încălzire cu degajare de amestec de oxizi de azot.

13.2.5. Compuşii azotului la starea de oxidare + IV

Dioxidul de azot NO_2

Metode de obţinere

Dioxidul de azot sau hipoazotida se obţine prin calcinarea $Pb(NO_3)_2$ sau prin reducerea HNO_3 concentrat cu metale:

$$Pb(NO_3)_2 = PbO + 2NO_2 + 1/2\ O_2$$

$$Cu + {}_4HNO_3 = Cu(NO_3)_2 + 2NO_2 + 2H_2O$$

Dioxidul de azot ia naştere şi din oxidarea în aer, la temperaturi mai mici de 150°, a oxidului de azot :

$$2NO + O_2 \rightleftharpoons 2NO_2 \qquad \Delta H = -13{,}6\ Kcal/mol$$

La temperaturi mai mari de 150°C echilibrul începe să se deplaseze spre stînga la 620°C , descompunerea hipoazotidei este completă.

Proprietăţile dioxidului de azot

Proprietăţi fizice

Dioxidul de azot (hipoazotida) este un gaz de culoare brun roşcată cu p.t. = - 10°C şi p.f. = + 22°C; are miros sufocant, înecăcios, toxic pulmonar puternic. Molecula este paramagnetică datorită existenţei unui e neîmperechiat; de

acees dimerizează, N_2O_4 fiind incolor. La variaţii de temperatură culoarea hipoazotidei se modifică de la incolor la brun negru, datorită echilibrului $2NO_2 \rightleftharpoons N_2O_4$ (brun ⇌ incolor)

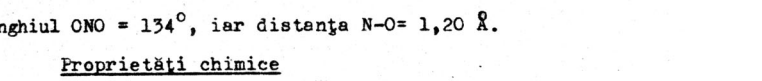
$t < -10^oC$ solid incolor ⟶ $-10^o<t<0^o$ lichid incolor ⟶ $0^o<t<+22^o$ lichid galben ce se îmbrunează ⟶ $+22^o<t<150^o$ gaz din ce în ce mai brun

la 140° - brun negru

In stare solidă există numai molecule N_2O_4, în stare lichidă apar molecule NO_2 care-i conferă culoare galbenă, iar în stare gazoasă se găseşte numai monomerul NO_2.

In stare lichidă - N_2O_4 cu 0,7% NO_2, iar în stare gazoasă - la 27^oC - 33,3% NO_2 şi la 154^oC - 100% NO_2.

Structura moleculei NO_2, cu 17 ē , e dată, conform teoriei rezonanţei, prin existenţa a 5 forme canonice



unghiul ONO = 134°, iar distanţa N-O= 1,20 Å.

Proprietăţi chimice

Dioxidul de azot se comportă ca anhidridă mixtă a acidului azotos şi a acidului azotic: $2NO_2+H_2O = HNO_2+HNO_3$.

Cu hidroxizi alcalini formează săruri:

$2NO_2 + 2NaOH = NaNO_2+NaNO_3+H_2O$

Hipoazotida are acţiune oxidantă şi chiar în reacţie cu apa ea oxidează acidul azotos format:

$NO_2 + HNO_2 = HNO_3 + NO$

Deci reacţia totală este $3NO_2 + H_2O = 2HNO_3 + NO$

Acţiunea oxidantă a NO_2 poate fi ilustrată şi de reacţiile:

$2KI+2NO_2 = I_2 + 2KNO_2$; $H_2SO_3 + NO_2 = H_2SO_4 + NO$;

Cu oxidanţi puternici se oxidează $2NO_2+H_2O_2 = 2HNO_3$

Datorită existenţei electronului neîmperechiat adiţionează halogeni sau radicali organici formînd compuşi de nitril:

$Cl_2 + 2NO_2 = 2ClNO_2$

$C_2H_6 + 2NO_2 = C_2H_5NO_2 + HNO_2$

Dioxidul de azot, în concentraţie mai mare, atacă violent organele respiratorii, inima; provoacă edem pulmonar, scăderea tensiunii arteriale şi în final moartea.

13.2.6. Compuşii azotului la starea de oxidare +V. N_2O_5. HNO_3

13.2.6.1. Pentaoxidul de azot N_2O_5

Pentaoxidul de azot se obţine prin distilarea în vid la 30°C a amestecului de HNO_3 şi P_4O_{10}:

$$4\ HNO_3 + P_4O_{10} = 2N_2O_5 + 4HPO_3$$

Se prezintă sub formă de cristale incolore, delicvescente, cu p.t.=30°C şi p.f. = 45°C.

In stare de vapori structura este moleculară, iar în stare solidă structura este $NO_2^+NO_3^-$ - azotat de nitroniu.

Anhidrida azotică este stabilă la rece (sub 0°C); la temperatura camerei şi la lumină se descompune: $N_2O_5 = 2NO_2 + 1/2O_2$. Cu apa reface acidul azotic $N_2O_5 + H_2O = 2HNO_3$.

13.2.6.2. Acidul azotic - HNO_3

Acidul azotic, fiind unul din cei mai importanţi şi utilizaţi acizi minerali se obţine în măsură mare pe scară industrială.

Metode industriale de obţinere a HNO_3

Acidul azotic se obţine azi prin procedeul iniţiat de Ostwald în anul 1902 care implică oxidarea catalitică a amoniacului.

Obţinerea NO prin sinteza din elemente (H.Cavendish 1785, Cr.Birkeland şi S.Eyde 1905) dădea randament mic (10%) şi de aceea, în prezent, metoda nu se mai foloseşte.

Obţinerea propriu zisă a HNO_3 implică mai multe etape:

a) oxidarea NH_3 la NO,

b) oxidarea NO la NO_2,

c) absorbţia NO_2 în apă.

a) Oxidarea amoniacului

$$4NH_3 + 5\ O_2 = 4\ NO + 6\ H_2O \qquad \Delta H = -216{,}8\ Kcal$$

Reacţia este exotermă şi de aceea catalizatorul se încălzeşte doar la început, căci căldura de reacţie este suficientă pentru a-l menţine la incandescenţă. Drept catalizator se foloseşte sită de Pt cu 5 - 10% Rh. Timpul de contact

dintre amestecul de gaze (NH_3+O_2) şi catalizator trebuie să fie foarte scurt - 0,001 sec. ca NH_3 să nu treacă în N_2.

Temperatura optimă de lucru este 900-1000°C, gradul de transformare NH_3 fiind de 98%.

b) Oxidarea oxidului de azot

$$2NO + O_2 \rightleftharpoons 2NO_2 \qquad \Delta H = -13,6 \text{ Kcal/mol.}$$

Obţinerea NO_2 se face cu randament mare la 25-30°C, căci reacţia este exotermă şi începînd cu 150°C echilibrul se deplasează spre stînga.

c) Absorbţia NO_2 în apă

Dioxidul de azot se absoarbe în turnuri în care circulă în contracurent apă sau HNO_3 diluat.

$$3\ NO_2 + H_2O = 2HNO_3 + NO$$

Se obţine HNO_3 60% ce se distilă amestecat cu H_2SO_4 concentrat, obţinîndu-se HNO_3 98%.

Dacă absorbţia se face în prezenţa oxigenului se evită formarea oxidului de azot:

$$4NO_2 + 2H_2O + O_2 = 4HNO_3$$

In acest caz se obţine HNO_3 98%.

Metode de laborator

In laborator HNO_3 se obţine prin distilarea unui amestec de $NaNO_3$ cu H_2SO_4 concentrat: $NaNO_3+H_2SO_4=NaSO_4+HNO_3$

Pentru a se evita descompunerea la cald a HNO_3, distilarea se face în vid la 100-150°C, obţinîndu-se 68%. Aceasta a fost unul din primele procedee de obţinere a HNO_3 în industrie (procedeul F. Valentiner 1891), astăzi fiind total părăsit.

Proprietăţile acidului azotic

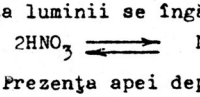
Proprietăţi fizice

Acidul azotic este un lichid incolor cu p.t.=-41,6°C, p.f.= +86°C, d = 1,52 g/cm^3 (15°C). La conservare şi în prezenţa luminii se îngălbeneşte datorită descompunerii:

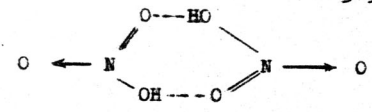
$$2HNO_3 \rightleftharpoons N_2O_5 + H_2O \ ; \quad N_2O_5 = 2NO_2 + 1/2\ O_2$$

Prezenţa apei deplasează echilibrul spre stînga şi de aceea HNO_3 98% e incolor, iar HNO_3 fumans (100%) e colorat în roşu datorită hipoazotidei dizolvate. Se amestecă cu apa în orice proporţii.

Structura HNO_3 este plană cu azotul trigonal hibridizat



In stare lichidă şi solidă e asociat datorită legăturilor de hidrogen



Proprietăţi chimice

Din punct de vedere chimic acidul azotic prezintă trei caractere principale: caracter acid, oxidant, nitrant.

Caracterul acid - este acid monobazic, foarte tare; în soluţie 0,1 M α = 93%; $HNO_3 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + NO_3^-$

In HNO_3 concentrat s-a decelat ionul nitroniu $H_2NO_3^+$ datorită disocierii: $HNO_3 + HNO_3 \rightleftharpoons (H_2NO_3)^+ + NO_3^-$. Acest echilibru dovedeşte conductibilitatea acidului azotic lichid anhidru. Ionul nitroniu s-a pus în evidenţă şi în amestecul de HNO_3 concentrat cu H_2SO_4 concentrat sau $HClO_4$ concentrat

$HNO_3 + H_2SO_4 \rightleftharpoons H_2NO_3^+ + HSO_4^-$; $HNO_3 + HClO_4 \rightleftharpoons H_2NO_3^+ + ClO_4^-$

Caracterul oxidant

Acidul azotic este unul din cei mai puternici oxidanţi, manifestîndu-şi acest caracter şi în stare concentrată şi diluată. Cu cît acidul este mai diluat cu atît gradul său de reducere este mai avansat. Se pare că HNO_3 concentrat este oxidant prin prezenţa NO_2; un acid lipsit de NO_2 liber nu oxidează S,P,C. In decursul reacţiilor, HNO_3 de 70% se reduce la NO_2, cel de 50% se reduce la HNO_2, acidul de 35% se reduce la NO; acidul foarte diluat, în prezenţă de reducători puternici (Zn), se reduce la NH_3. Reacţiile de oxidare decurg de multe ori după mai multe scheme, obţinîndu-se amestec de produşi de reducere ai HNO_3

$\mathcal{E}^\circ_{NO_3^-/NO} = +0,96V$; $\mathcal{E}^\circ_{NO_3^-/NO_2} = +0,80$; $\mathcal{E}^\circ_{NO_3^-/N_2} = +1,24V$

- oxidarea nemetalelor

$S + 2HNO_3 = H_2SO_4 + 2NO$; $3P + 5HNO_3 + 2H_2O = 3H_3PO_4 + 5NO$

$\mathcal{E}^\circ_{NO_3^-/NH_4^+} = +0,87$ V

- oxidarea metalelor - în funcţie de concentraţia acidului şi de poziţia metalului în seria potenţialelor de oxidare standard, produsul de reducere al HNO_3 este diferit. Cu cît metalul este mai reducător şi HNO_3 mai diluat cu atît produsul de reducere este mai avansat;

Rh, Ir, Pt, Au nu sînt atacate nici de HNO_3 concentrat şi nici diluat;

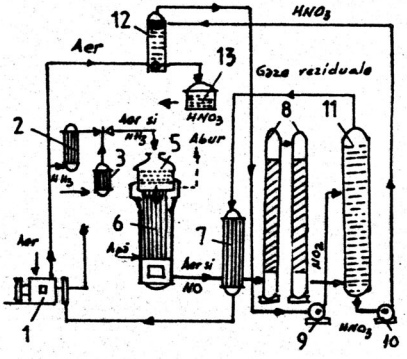


Fig. 13.1. Schema instalaţiei de producere a acidului azotic

1. turbocompresor; 2. filtru de aer ; 3- filtru de amoniac ; 4. amestecător ; 5. aparat de contact ; 6. cazar economizor (de abur) ; 7. schimbător de căldură ; 8. turnuri de absorbţie ; 9,1o . pompe ; 11. coloană de absorbţie ; 12. coloană de decolorare ; 13. rezervor pentru acid azotic .

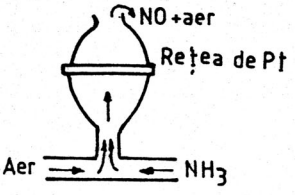


Fig. 13.2

Aparat A.Frank-H.Caro cu reţea plană de Pt. Trecerea rapidă a amestecului aer-amoniac peste reţea asigură un timp scurt de contact evitînd descompunerea oxidului de azot .

- Al, Cr, Fe, Co, Ni devin pasive faţă de HNO_3 concentrat (iar Al şi faţă de HNO_3 diluat) datorită stratului de oxid m metalic protector insolubil în HNO_3. Metalul pasivat are potenţialul redox mult modificat; ex: $\xi_{Cr^{3+}/Cr}$ =-0,51 V, iar cromul pasivat ξ_{el} = +1,3 V (se situiază) între Hg şi Au - devine metal nobil.

HNO_3 concentrat

$$Cu+4HNO_3 = Cu(NO_3)_2 + 2NO_2+2H_2O$$

$$3Pb+8HNO_3 = 3Pb(NO_3)_2+2NO+4H_2O$$

$$3Sn+4HNO_3+H_2O = 3H_2SnO_3 + 4NO$$

HNO_3 diluat

$$3Cu + 8HNO_3 = 3Cu(NO_3)2 + 2NO + 4H_2O$$

$$4Zn + 10HNO_3 = 4\ Zn(NO_3)_2 + H_2O + 5H_2O$$

$$4\ Zn + 10\ HNO_3 = 4Zn(NO_3)_2 + NH_4NO_3+3H_2O$$

In mod asemănător decurg reacţiile cu Mg.

Apa regală. Acidul azotic concentrat cu acidul clorhidric concentrat (1:3) formează un amestec foarte puternic oxidant numit apă regală; el atacă metalele şi combinaţiile care nu sînt atacate de HNO_3 concentrat. Acţiunea puternic oxidantă se datoreşte clorului activ ce ia naştere:

$$3HCl + HNO_3 = NOCl + Cl_2 + H_2O\ ;\ NOCl = NO + Cl$$

Apa regală oxidează chiar Au şi Pt:

$$3Pt + 18\ HCl + 4HNO_3 = 3H_2\left[PtCl_6\right] + 4NO + 8H_2O$$

$$Au + 4HCl + HNO_3 = H\left[AuCl_4\right] + NO + 2H_2O$$

$$3HgS + 6HCl + 2HNO_3 = 3S + 3HgCl_2+2NO + 4H_2O$$

Acţiunea nitrantă

Acidul azotic reacţionează cu multe combinaţii organice formînd nitroderivaţi:

$$C_6H_6 + HNO_3 = C_6H_5NO_2 + H_2O$$

Azotaţi

Sărurile acidului azotic, azotaţii, se obţin prin tratarea metalelor, oxizilor, bazelor sau carbonaţilor cu acidul azotic.

Toţi azotaţii sînt săruri solubile în apă, albe sau colorate. De culoare albă sînt azotaţii metalelor alcaline, alcalino-pămîntoase, de Pb, Bi, Ag, Zn, Hg. Unii azotaţi ai metalelor tranziţionale sînt coloraţi:

$Mn(NO_3)_2.6H_2O$ - roz, $Fe(NO_3)_2.\ 6H_2O$ - verde deschis,

$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ roşu, $Ni(NO_3)_2\ \cdot 6H_2O$ - verde

$Cu(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ - albastru.

In funcţie de comportarea la încălzire azoţaţii în stare solidă se împart în trei grupe:

a. - azoţaţii metalelor alcaline eliberează oxigen şi trec în azoţiţi $2NaNO_3 = 2NaNO_2 + O_2$

b. - azoţaţii metalelor grele în oxid metalic, oxigen şi NO_2 $Pb(NO_3)_2 = PbO + 2NO_2 + 1/2\ O_2$; $Co(NO_3)_2 = CoO + 2NO_2 + 1/2 O_2$

c. - azoţaţii metalelor mobile trec în metal, oxigen şi NO_2 $2AgNO_3 = 2Ag + 2NO_2 + O_2$; $Hg(NO_3)_2 = Hg + 2NO_2 + O_2$

Acţiune fiziologică. Acidul azotic produce răni grave şi profunde. Vaporii acidului acţionează asupra mucoaselor, produc scăderea presiunii sanguine, o dilatare a vaselor sanguine, fenomene de narcoză, producînd final intoxicaţii grave.

Azoţaţii de plumb şi de bariu au acţiune toxică.

Domenii de utilizare

Acidul azotic este unul din acizii minerali cu multiple întrebuinţări, El se utilizează la obţinerea H_2SO_4, a azoţaţilor, a coloranţilor, nitroderivaţilor, în industria mătăsii artificiale, îngrăşămintelor, explozivilor.

Azoţaţii se utilizează în industria explozivilor (KNO_3, NH_4NO_3) a îngrăşămintelor (NH_4NO_3, $Ca(NO_3)_2$).

13.3. Fosforul şi compuşii săi

13.3.1. Fosforul $^{30,97}_{15}P$

Stare naturală

Fosforul se găseşte răspîndit în natură numai sub formă de combinaţii- fosfaţi: $Ca_5\left[(PO_4)_3\ F(Cl)\right]$ - apatita, $Ca_5\left[(PO_4)_3 \cdot OH\right]$ - hidroxil apatită, $Ca_{10}\left[(PO_4)_6CO_3\right]$- carbonatoapatita. se mai cunosc de asemenea fosfaţi ai pămînturilor rare $(La,Ce)PO_4$ monazita, YPO_4- xenotima), fosfaţi de diverse metale: $Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ - vivianita, $Mg_3(PO_4)_2 \cdot MgF_2$- wagnerita etc.

Metode de obţinere

Fosforul se obţine din fosfaţii naturali prin reducere cu cocs, în prezenţa nisipului, în cuptoare electrice la 1500° (Fr. Wohler ,1829); $2Ca_3(PO_4)_2 + 6SiO_2 = 6CaSiO_3 + P_4O_{10}$; $\Delta H = 132$ Kcal; $P_4O_{10} + 10C = P_4 + 10CO$ $\Delta H = 233$ Kcal/mol .

Fosforul se obţine în stare de vapori, care condensaţi sub apă trec în fosfor alb - P_4.

Proprietăţile fosforului

Proprietăţi fizice

Fosforul este unul din elementele ce prezintă multe forme alotropice, proprietăţile diferind mult de la o formă la alta.

Fosforul alb - se prezintă ca o masă cristalină, (sistemul cubic), transparentă, moale ca ceara , putînd fi tăiat cu cuţitul; are d = 1,82, p.t.= 44°C, p.f. = 287°C, se aprinde spontan în aer chiar la 40°C ; fin divizat se aprinde la 20°C. Este insolubil în apă, alcool, solubil în grăsimi, CS_2, C_6H_6, CCl_4. Emite vapori chiar la temperatura camerei cu miros de usturoi. La lumină se acoperă cu un strat subţire de $P_{roşu}$, ceea ce face să capete culoare gălbuie ,(fosforescenţă, chimioluminiscenţă). Molecula de fosfor este tetraatomică. Este otrăvitor şi provoacă răni pe piele,-0,1 g doza mortală pentru om.

Fosforul roşu se prezintă ca o pulbere roşie închis şi se obţine prin încălzirea P_{alb} în absenţa aerului la 300°C , în prezenţa urmelor de iod (catalizator). Sublimează la 612°C, se aprinde la 240°C, are d = 2,20 şi în stare solidă are structură macromoleculară. In stare de vapori molecula este tot tetraatomică ca şi P alb. Este insolubil în aproape toţi solvenţii organici şi anorganici. Nu este toxic.

Fosforul violet se obţine prin dizolvarea fosforului alb în plumb topit; la răcirea topiturii şi îndepărtarea plumbului cu HNO_3, se obţin cristale monoclinice, violete de fosfor cu d = 2,32, insolubil în CS_2, neconductor electric. Are punctul de aprindere 430-440°C şi nu este toxic.

Fosforul negru se obţine pe mai multe căi:

- încălzirea fosforului alb la 200°C şi 12.000 atm.
- transformarea fosforului alb sub acţiunea catalitică a Hg
- acţionarea asupra fosforului alb a unei presiuni de 35.000 atm la temperarura camerei.

Se prezintă ca un solid cenuşiu închis, cu luciu metalic, bun conducător de căldură şi electricitate, cu d = 2,70. Are structură macromoleculară. Nu se aprinde în aer.

Proprietăţi chimice

Cea mai reactivă formă este fosforul alb.

In aer se oxidează foarte uşor trecînd la P_4O_{10}. In stare fin divizată se aprinde spontan chiar la temperatura camerei; în stare compactă se aprinde la uşoară încălzire -40°-60°C. Fosforul alb prezintă fenomenul de fosforescenţă ce este împiedecată de prezenţa Cl_2, SH_2, SO_2, NH_3. Fenomenul de fosforescenţă (emitere de lumină verzuie în întuneric) este explicat printr-o reacţie înlănţuită de oxidare, în urma căreia apar şi atomi liberi de oxigen ce generează ozon. Fosforescenţa fosforului este dependentă de temperatură, de prezenţa umidităţii şi a presiunii oxigenului.

Datorită oxidării rapide în aer P_{alb} se păstrează în vase cu apă şi la întuneric.

$$P_4 + 5O_2 = P_4O_{10} \qquad \Delta H = -370 \text{ Kcal/mol}$$

Cu halogenii fosforul reacţionează cu violenţă:

$$P_4 + 6Cl_2 = 4PCl_3 \; ; \qquad P_4 + 10Cl_2 = 4PCl_5$$

Reacţionează cu multe metale, la temperaturi ridicate, formînd fosfuri:

$$P_4 + 6\,Mg = 2Mg_3P_2$$

Fosforul alb reacţionează la 500° cu vapori de apă, iar la fierbere cu HNO_3 formînd acid fosforic:

$P_4 + 16H_2O = 4H_3PO_4 + 10H_2$; $3P + 5HNO_3 + 2H_2O = 3H_3PO_4 + 5NO$

Cu hidroxizii alcalini, la fiebere, disproporţionează:

$$P_4 + 3NaOH + 3H_2O = PH_3 + 3NaH_2PO_2$$

Fosforul alb are acţiune puternic reducătoare reducînd metalele din sărurile lor:

$$5\,AgNO_3 + P + 4H_2O = 5\,Ag + 5HNO_3 + H_3PO_4$$

$$5\,CuSO_4 + 2P + 8H_2O = 5\,Cu + 5H_2SO_4 + 2H_3PO_4$$

Fosforul roşu e mai reactiv cînd este fin divizat; Reacţionează cu halogenii, cu hidroxizii alcalini la fiebere, reduce metalele din săruri.

Acţiune fiziologică

Fosforul alb este puternic otrăvitor, doza mortală fiind 0,1 g pentru omul adult. Celelalte varietăţi de fosfor nu sînt toxice, căci sînt insolubile în grăsimi.

Domenii de utilizare

Fosforul alb se utilizează la obţinerea H_3PO_4, a diferitelor combinaţii organice, în industria farmaceutică şi în industria coloranţilor, în obţinerea produşilor deratizanţi.

Fosforul roşu este folosit în industria chibriturilor în umplerea proiectilelor incendiare şi fumigene.

13.3.2. Combinaţiile fosforului cu hidrogenul

Fosforul formează cu hidrogenul doi compuşi mai importanţi : PH_3 şi P_2H_4.

Fosfina PH_3

Fosfina, sau hidrogenul fosforat gazos, se obţine prin hidroliza fosfurilor sau prin fierberea fosforului alb cu alcalii concentrate : $Ca_3P_2 + 6\ H_2O = 3\ Ca(OH)_2 + 2PH_3$

$$P_4 + 3KOH + 3H_2O = PH_3 + 3\ KH_2PO_2 \quad \text{-30-50\% KOH}$$

$$6P + 4KOH + 4\ H_2O = P_2H_4 + 4KH_2PO_2$$

$$2P + 2KOH + 2H_2O = H_2 + 2KH_2PO_2$$

Difosfina, P_2H_4, este autoinflamabilă, lichidă, solubilă în alcool. Pentru a se izola PH_3, amestecul de gaze se trece prin vas spălător cu alcool şi P_2H_4 este reţinută.

Proprietăţile fosfinei

Fosfina este un gaz incolor, cu miros de usturoi, p.f.= = - 87°C, puţin solubil în apă, alcool, eter etilic. Soluţiile de fosfină , spre deosebire de amoniac, au caracter neutru. Unghiul HPH = 93°7'.

Încălzită în aer se aprinde cu flacără verde:

$$4PH_3 + 8O_2 = P_4O_{10} + 6H_2O$$

Fosfina este un agent puternic reducător:

$$6\ AgNO_3 + PH_3 + 3H_2O = 6\ Ag + 6HNO_3 + H_3PO_3$$

$$3\ CuSO_4 + PH_3 + 3H_2O = 3\ Cu + 3H_2SO_4 + H_3PO_3$$

Hidrogenul fosforat lichid - P_2H_4 (difosfina)

Difosfina se formează, alături de fosfină, din aceleaşi reacţii. Pentru a se izola PH_3 se trece amestecul de gaze printr-un tub de porţelan răcit sub 0°C. Difosfina condensează (p.f.+52°C) pe cînd PH_3 nu (p.f. = - 87°C)

Difosfina se prezintă ca un lichid incolor ce se solidifică la - 99°C, se aprinde spontan în aer.

13.3.3. Combinaţiile fosforului la starea de oxidare +I.

Acidul hipofosforos H_3PO_2

Acidul hipofosforos se obţine prin fierbere P_{alb} cu $Ba(OH)_2$, iar sarea de bariu obţinută se tratează cu H_2SO_4:

$$2P_4 + 3Ba(OH)_2 + 6\,H_2O = 2\,PH_3 + 3\,Ba(H_2PO_2)_2$$

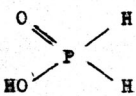
$$Ba(H_2PO_2)_2 + H_2SO_4 = BaSO_4 + 2H_3PO_2$$

După filtrarea $BaSO_4$ soluţia se concentrează în vid.

Acidul hipofosforos se prezintă sub formă de cristale albe cu p.t. 26,5°C, uşor solubile în apă. Este acid monopротic ce ionizează:

$$H_3PO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + H_2PO_2^- \quad \text{-tărie mijlocie}$$
$$K = 1.10^{-2}$$

Structura acidului, cu legături P-H, dovedeşte capacitatea lui reducătoare:



La încălzire, acidul hipofosforos disproporţionează în două moduri:

$$3H_3PO_2 = 2H_3PO_3 + PH_3 \quad ; \quad 2H_3PO_2 = H_3PO_4 + PH_3$$

Este nestabil în soluţie, eliberînd hidrogen:

$$H_3PO_2 + H_2O = H_3PO_3 + H_2$$

Are caracter puternic reducător:

$$H_3PO_2 + 4AgNO_3 + 2H_2O = 4Ag + 4HNO_3 + H_3PO_4 \qquad \mathcal{E}^\circ_{H_3PO_4/H_3PO_2} =$$

$$H_3PO_2 + 2CuSO_4 + 2H_2O = 2Cu + 2H_2SO_4 + H_3PO_4 \qquad = -0,39\ V$$

13.3.4. Combinaţiile fosforului la starea de oxidare + III

Trioxidul de fosfor P_4O_6

Trioxidul de fosfor se obţine prin oxidarea lentă a fosforului cu cantităţi insuficiente de aer:

$$P_4 + 3O_2 = P_4O_6$$

Se prezintă ca o masă cristalină, albă, moale ca ceara cu p.t. = 23,8°C, iar p.f. = 175°C. Este solubil în solvenţi

organici: C_6H_6, CS_2. Atît în stare de vapori, cît şi în stare dizolvată molecula este dimeră - P_4O_6 - formată din 4 atomi de fosfor aşezaţi tetraedric între care se intercalează 6 atomi de oxigen aşezaţi octaedric (fig.13.3).

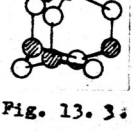


Fig. 13. 3.

În aer, la rece, se autooxidează cu luminiscenţă trecînd în P_4O_{10} - $P_4O_6 + 2O_2 = P_4O_{10}$. La 70°C se aprinde oxidîndu-se la P_4O_{10}.

Reacţionează cu apa, la rece formîndu-se H_3PO_3, iar la cald avînd loc o reacţie de disproporţionare:*

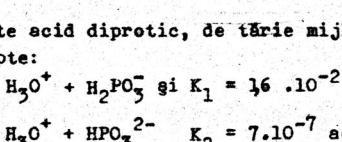
$$P_4O_6 + 6H_2O = 4\,H_3PO_3 \quad ; \quad P_4O_6 + 6H_2O = 3H_3PO_4 + PH_3$$

Acidul fosforos H_3PO_3

Acidul fosforos se obţine din trioxid de fosfor tratat cu apă rece: $P_4O_6 + 6\,H_2O = 4H_3PO_3$

Se prezintă sub formă de cristale incolore cu p.t. = = 74°C, delicvescente, foarte solubile în apă.

Proprietăţile pledează pentru două structuri tautomere, căci se cunosc două serii de derivaţi organici $P(OR)_3$ cu proprietăţi diferite:



Acidul fosforos este acid diprotic, de tărie mijlocie, ce ionizează în două trepte:

$$H_3PO_3 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + H_2PO_3^- \text{ şi } K_1 = 16 \cdot 10^{-2}$$

$$H_2PO_3^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HPO_3^{2-} \quad K_2 = 7 \cdot 10^{-7} \text{ acid slab}$$

La cald, la 200°C, disproporţionează: $4H_3PO_3 = 3H_3PO_4 + PH_3$. Este un agent reducător:

$$H_3PO_3 + 2AgNO_3 + H_2O = 2Ag + 2HNO_3 + H_3PO_4$$

$$2H_3PO_3 + SO_2 = 2H_3PO_4 + S$$

$\mathcal{E}^\circ$ H_3PO_4/H_3PO_3 = = -0,28 V

13.3.5. Compușii fosforului la starea de oxidare +V

La starea de oxidare +V fosforul formează pentahalogenuri - PX_5 - oxid (P_4O_{10}) și o serie bogată de oxoacizi (H_3PO_4, $H_{n+2}P_nO_{3n+1}$, $H_nP_nO_{3n}$)

13.3.5.1. Combinațiile fosforului cu halogenii PX_5 și POX_3(X=F,Cl,Br)

Pentahalogenurile de fosfor se obțin din elemente, cu exces de halogen:

$$2P + 5X_2 = 2PX_5$$

Cea mai importantă este pentaclorura de fosfor PCl_5 care se mai poate obține și prin clorurarea triclorurii $PCl_3 + Cl_2 \rightleftharpoons PCl_5$. Este o substanță solidă, albă, hidrolizabilă, mai reactivă decît PCl_3:

$$PCl_5 + H_2O = POCl_3 + 2HCl \; ; \quad PCl_5 + 4H_2O = H_3PO_4 + 5HCl$$

La cald se descompune: $PCl_5 = PCl_3 + Cl_2$; de aceea este folosită ca agent de clorurare.

Are structură de bipiramidă trigonală cu fosforul sp^3d hibridizat.

Oxiclorura de fosfor $POCl_3$

Se obține prin încălzirea P_4O_{10} cu PCl_5

$$P_4O_{10} + 6\,PCl_5 = 10\,POCl_3$$

Se prezintă ca un lichid incolor, hidrolizabil:

$$POCl_3 + 3H_2O = H_3PO_4 + 3\,HCl$$

E stabilă la cald. E folosită ca agent de clorurare și solvent pentru multe combinații organice.

13.3.5.2. Pentaoxidul de fosfor P_4O_{10}

Pentaoxidul de fosfor se obține prin arderea completă a fosforului în aer sau oxigen, reacția fiind puternic exotermă:

$$P_4 + 5O_2 = P_4O_{10} \qquad \Delta H = -370\ Kcal/mol$$

Se prezintă ca o pulbere albă ca zăpada , cu capacitate sublimare, extrem de solubilă în apă - la 34^oC 100 g apă dizolvă 540 g P_4O_{10}. Dizolvarea ei în apă este însoțită de zgomot.

Cu apă la rece formează acid metafosforic, iar la cald acid ortofosforic:

$$P_4O_{10} + 2H_2O = 4HPO_3 \; ; \; P_4O_{10} + 6H_2O = 4\,H_3PO_4$$

Fiind atît de avidă de apă este folosită ca agent deshidratant, folosit la uscarea gazelor, la obţinere unor anhidride:

$$H_2SO_4 \longrightarrow SO_3 + H_2O \; ; \; 2HNO_3 \longrightarrow N_2O_5 + H_2O \; ;$$

$$2HClO_4 \longrightarrow Cl_2O_7 + H_2O$$

Structura moleculei P_4O_{10} este asemănătoare cu cea a P_4O_6, la fiecare atom de fosfor fiind legat cîte un atom de oxigen suplimentar prin legături σ şi π_{pd} (fig.13.4).

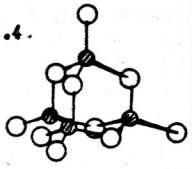


Fig.13.4.

Formula moleculară, P_4O_{10}, este valabilă în stare solidă şi în stare de vapori pînă la 1400°C.

13.3.5.3. Acizii fosforici

La starea de oxidare +V fosforul formează un acid monomer H_3PO_4 şi o serie de acizi polimeri cu structură catenară şi structură ciclică.

Acizii cu <u>structură catenară</u>, de formulă generală $H_{n+2}P_nO_{3n+1}$, <u>acizii polifosforici</u>, sînt formaţi din tetraedre PO_4 unite prin cîte un vîrf.

Acizii <u>cu structură ciclică</u>, de formulă generală $H_nP_nO_{3n}$, <u>acizii ciclofosforici</u> sînt formaţi din cîte 3 sau 4 tetraedre PO_4 unite prin două vîrfuri, formînd cicluri:

Acidul ortofosforic H_3PO_4

<u>Metode de obţinere</u>

<u>In industrie</u>, acidul ortofosforic se obţine prin tratarea fosfatului tricalcic cu H_2SO_4:

$$Ca_5\left[(PO_4)_3\,OH\right] + 5H_2SO_4 = 5\,CaSO_4 + 3H_3PO_4 + H_2O$$

Se filtrează $CaSO_4$, iar soluţia se concentrează la 150°C pînă la 50%.

<u>In laborator</u> se obţine prin oxidarea P_{alb} cu HNO_3 diluat la fierbere

$$3P + 5HNO_3 + 2H_2O = 3H_3PO_4 + 5NO$$

<u>Proprietăţile acidului ortofosforic</u>

In stare pură se prezintă ca o substanţă solidă, albă, cu p.t. 42°C, foarte solubilă în apă, stabilă la temperatura

camerei.

In concentraţie de 98% se prezintă ca un lichid siropos, higroscopic, d= 1,42-67%. La încălzire, în funcţie de temperatură, trece în acid difosforic sau acid trimetafosforic.

$$2H_3PO_4 = H_4P_2O_7 + H_2O \quad (220 - 250^oC) \; ; \; 3H_3PO_4 = (HPO_3)_3 + 3H_2O \quad (320-350^oC)$$

Acidul ortofosforic este un acid triprotic, de tărie mijlocie în prima treaptă de ionizare, în următoarele fiind un acid slab:

$$H_3PO_4 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + H_2PO_4^- \quad K_1=9.10^{-3}$$ Nu este oxidant

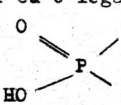
$$H_2PO_4^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HPO_4^{2-} \quad K_2=6.10^{-8}$$

$$HPO_4^{2-} + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + PO_4^{3-} \quad K_3= 1.10^{-12}$$

$\mathcal{E}^{\circ}_{PO_4^{3-}/PO_3^{3-}} = -0,28V$

Practic ultimul proton nu ionizează deloc.

Structura este tetraedrică, ca atomul de fosfor sp^3 hibridizat şi cu o legătură π_{pd}.



Se cunosc trei serii de fosfaţi: $M^{+I}H_2PO_4$ - fosfaţi primari; $M_2^{+I}HPO_4$ - fosfaţi secundari; $M_3^{+I}PO_4$ - fosfaţi terţiari

Fosfaţii primari au caracter acid în soluţie apoasă (pH = 4,5) căci disocierea este mai puternică decît hidroliza, H_3PO_4 fiind în prima treaptă de disociere un acid de tărie mijlocie:

$$H_2PO_4^- \rightleftharpoons H^+ + HPO_4^{2-} \; ; \; H_2PO_4^- + H_2O \rightleftharpoons H_3PO_4 + HO^-$$

Fosfaţii secundari au caracter alcalin în soluţie apoasă (pH = 9,6) datorită hidrolizei care predomină şi caracterului de acid slab al H_3PO_4 în treapta a doua de ionizare.

$$HPO_4^{2-} \rightleftharpoons PO_4^{3-} + H^+ \; ; \; HPO_4^{2-} + H_2O \rightleftharpoons H_2PO_4^- + HO^-$$

Fosfaţii terţiari au caracter puternic alcalin în soluţie căci hidroliza este puternică ,iar acidul în treaptă a treia de disociere este foarte slab.

$$PO_4^{3-} + H_2O \rightleftharpoons HPO_4^{2-} + HO^-$$

Toţi fosfaţii metalelor alcaline sînt solubili în apă. La calcinare, fosfaţii primari alcalini trec în metafosfaţi, iar cei secundari în pirofosfaţi.

$$2n\ NaH_2PO_4 \xrightarrow{-nH_2O} n\ Na_2H_2P_2O_7 \xrightarrow[(320-350^oC)]{-nH_2O} 2(NaPO_3)_n$$

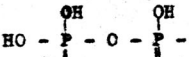
$$2\ Na_2HPO_4 = Na_4P_2O_7 + H_2O\ (240^oC)$$

Dintre ortofosfaţii insolubili, importanţi în determinarea analitică a ionului PO_4^{3-} sînt Ag_3PO_4 (precip. galben) şi NH_4MgPO_4 (precipitat alb). Acidul ortofosforic şi ortofosfaţii nu coagulează albumina

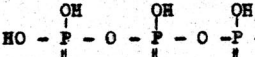
$$Na_2HPO_4 + NH_3 + MgCl_2 + 6H_2O = MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O + 2NaCl$$

Acizi polifosforici ($H_{n+2}P_nO_{3n+1}$)

Acizii polifosforici au structură catenară, alcătuită din tetraedre de PO_4 unite prin cîte un vîrf:



acidul difosforic



acidul trifosforic

Intr-o catenă de polifosfat fiecare grupare PO_4 poartă o grupare OH cu funcţie de acid tare; grupările PO_4 marginale poartă o a doua grupare OH cu funcţie de acid slab. Această se datoreşte faptului că H_3PO_4 în prima treaptă de ionizare este acid mai tare decît în treapta a doua.

Deci sărurile de sodiu ale acestor acizi vor fi de tipul: $Na_4P_2O_7$, $Na_2H_2P_2O_7$, $Na_5P_3O_{10}$; $Na_3H_2P_3O_{10}$; $Na_6P_4O_{13}$; $Na_4H_2P_4O_{13}$.

In prezenţa apei toţi polifosfaţii suferă lent hidroliză, produsul final fiind ortofosfatul.

Dintre aceşti acizi importanţă mai mare prezintă acidul difosforic.

Acidul difosforic (pirofosforic) $H_4P_2O_7$

Acidul difosforic se obţine prin încălzirea la 200°C a H_3PO_4 sau tratarea pirofosfatului de plumb cu H_2S:

$$2H_3PO_4 = H_4P_2O_7 + H_2O\ ;\quad Pb_2P_4O_7 + 2H_2S = 2\ PbS + H_4P_2O_7$$

Soluţia obţinută se purifică şi se concentrează pentru cristalizare. El se prezintă ca o masă sticloasă cu p.t. =61°C, delicvescentă, extrem de solubil în apă; este un acid mai tare ca H_3PO_4 ($K_1 = 1{,}4 \cdot 10^{-1}$; $K_2 = 1{,}7 \cdot 10^{-2}$; $K_3 = 2{,}1 \cdot 10^{-6}$; $K_4 = 4{,}1 \cdot 10^{-10}$). Acidul pirofosforic nu coagulează albumina, iar cu

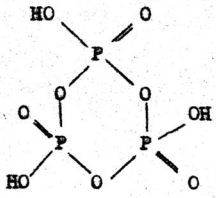
$AgNO_3$ formează un precipitat alb de $Ag_4P_2O_7$. Se cunosc doar două serii de săruri: acide ($Na_2H_2P_2O_7$) şi neutre ($Na_4P_2O_7$).

Acizii ciclofosforici ($H_nP_nO_{3n}$)

In unele condiţii, tetraedrele de PO_4 se unesc prin două colţuri formînd cicluri de 3 sau 4 tetraedre. In cazul calcinării sărurilor, ciclofosfaţi (metafosfaţi) se obţin cînd se porneşte de la fosfaţi primari.

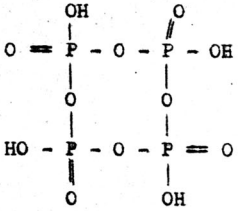
$$3\ H_3PO_4 \longrightarrow (HPO_3)_3 + 3\ H_2O \qquad t = 320 - 350^oC$$

Structura acizilor ciclofosforici este:



acid trimetafosforic

acid tetrametafosforic



Acizii ciclofosforici (metafosforici) se prezintă ca o masă solidă, albă, sticloasă, solubilă în apă. Are proprietatea de a coagula albumina. Este amestec de polimeri de formula $(HPO_3)_n$.

Dacă se calcinează NaH_2PO_4 se obţine o masă solidă sticloasă $(NaPO_3)_n$ unde n ia diferite valori. In această sticlă au fost identificaţi diferiţi polianioni cu grade mari de polimerizare ($n = 10^2 - 10^6$) ce poartă diferite denumiri: sarea Maddrell, sare Kurrol, sarea Graham. La încălzire prelungită toţi metafosfaţii se transformă în trifosfat $(NaPO_3)_3$.

In structura acestor săruri s-au identificat nu numai cicluri, dar şi catene liniare şi ramificate.

Ca şi în cazul polifosfaţilor în urma hidrolizei metafosfaţii se transformă în ortofosfaţi.

Domenii de utilizare

Acidul fosforic se utilizează la obţinerea fosfaţilor, drept catalizatori de deshidratere, de polimerizare; se mai utilizează la fosfatarea metalelor, ca stabilizator al H_2O_2,

în industria farmaceutică, la obţinerea glazurilor, emailurilor.

Fosfaţii sînt utilizaţi la obţinerea îngrăşămintelor (fosfaţi de calciu, de amoniu), ca schimbători de ioni în procesul de dedurizare a apei industriale (metafosfaţi de tipul sării Graham - hexametafosfat).

13.3.5.4. Combinaţiile fosforului cu azotul

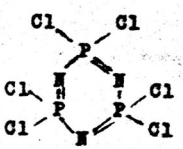
Policlorura de fosfonitril - $(Cl_2PN)_n$

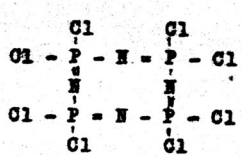
Prin încălzirea PCl_5 cu NH_4Cl la 150 °C se obţin nişte substanţe polimere de formulă generală :

$$(Cl_2PN)_n \quad \text{cu} \quad n = 3,4 \ldots 7$$

$$n\ PCl_5 + n\ NH_4Cl = (Cl_2PN)_n + 4n\ HCl$$

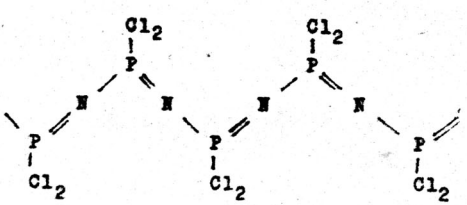
Polimerul şi tetramerul au structuri ciclice :





Incălzind , timp îndelungat , la 250 - 350 °C aceşti compuşi , trec într-un polimer , policlorfosfornitrilul , cu structură de polimer liniar , aproximativ 200 grupe $PNCl_2$ în lanţ .

Acesta se mai numeşte cauciuc anorganic şi are proprietăţile elastice ale cauciucului natural .



Cap. 14 ELEMENTELE GRUPEI A IV-A

14.1. Caractere generale

In grupa a IV-A a sistemului se află elementele: carbonul, siliciul, germaniul, staniul şi plumbul. In stratul de valenţă ele au 4 electroni, structura electronică generală a grupei fiind ns^2np^2. In tabelul 14.1 sînt prezentate unele caracteristici ale acestor elemente.

Tabelul 14.1.

Element	Simbol	Număr atomic	Inveliş de electroni	Electronegativitate	Pot. de ionizare eV	Stări de oxidare
Carbon	C	6	$[He]\ 2s^2 2p^2$	2,5	11,26	-IV,0 ,II,+IV
Siliciu	Si	14	$[Ne]\ 3s^2 3p^2$	1,74	8,15	-IV,0,(+II)+IV
Germaniu	Ge	32	$[Ar]\ 3d^{10} 4s^2 4p^2$	2,02	7,88	-IV,0,+II,+IV
Staniu	Sn	50	$[Kr]\ 4d^{10} 5s^2 5p^2$	1,72	7,33	-IV,0,+II,+IV
Plumb	Pb	82	$[Xe]\ 4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^2$	1,55	7,41	-IV,0,+II,+IV

14.1.1. Proprietăţile elementelor

Grupa a IV-A este cea mai puţin omogenă grupă de elemente, căci conţine atît elemente net nemetalice (C,Si), cît şi elemente semimetalice (Ge) şi elemnte metalice (Sn, Pb). Diferenţa, în ce priveşte proprietăţile acestor elemente, dintre primul şi ultimul element,este mult mai mare decît în grupele V-A, VI,A şi VII-A.

Toate elementele grupei a IV-a sînt solide, carbonul şi staniul prezentînd forme alotropice. Si, Ge şi $Sn_{cenuşiu}$ prezintă reţea de diamant; Sn_{alb} cristalizează în reţea asemănătoare reţelelor metalice.

Valorile electronegativităţilor elementelor scad odată cu creşterea valorii numărului atomic z. Intre Si şi Ge

apare o discontinuitate în valoare X, datorită apariţiei orbitalilor 3d complet ocupaţi cu electroni, ceea ce modifică valoarea Z_{ef}.

Din punct de vedere chimic, toate elementele grupei a IV-a au caracter reducător, carbonul fiind mult utilizat ca agent de reducere:

$$3C + 4HNO_3 = 3CO_2 + 4NO + 2H_2O \; ; \quad C + 2H_2SO_4 = 2SO_2 + CO_2 + 2H_2O$$

14.1.2. Formare de ioni simpli

Ioni simpli E^{2+}, stabili şi în soluţie apoasă, formează doar Sn şi Pb în $SnSO_4$, $Pb(NO_3)_2$, $Pb(CH_3COO)_2$. Tendinţa de hidroliză a acestor săruri dovedeşte că şi în cazul Sn şi Pb legătura E–O este apreciabilă; în acelaşi timp, $Sn(OH)_2$ şi $Pb(OH)_2$ sînt baze slabe.

$$Sn^{2+} + H_2O \rightleftharpoons Sn(OH)^+ + H^+ \; ;$$

$$3Sn^{2+} + 4\,H_2O \rightleftharpoons Sn_3(OH)_4^{2+} + 4H^+$$

Aceşti ioni sînt stabili în mediu acid.

Ionii E^{4+} nu se cunosc decît în combinaţiile solide ale Ge, Sn şi Pb; GeO_2, SnO_2, PbO_2, Pb_3O_4.

Ioni simpli E^{4-} nu formează decît carbonul în carburi ionice; ei sînt stabili doar în compuşii solizi; în prezenţa apei carburile hidrolizează:

$$Al_4C_3 + 12\,H_2O = 4\,Al(OH)_3 + 3CH_4$$

14.1.3. Formare de legături covalente

Elementele grupei a IV-a, datorită caracterului lor slab electronegativ, slab electropozitiv, ($X_C = 2{,}5$ $\overline{X} = \frac{X_F + X_{Fr}}{2} = \frac{4{,}1 + 0{,}7}{2} = 2{,}4$) prezintă capacitate mai mare de a forma legături covalente decît legături ionice. O caracteristică a acestor elemente este capacitatea de încatenare, fie între ele, fie cu alte elemente. Capacitatea de încatenare este determinată de energia de legătură E-E, E-E' precum şi de electronegativitatea medie $\overline{X}$ a perechii de elemente.

Cea mai mare capacitate de încatenare cu el însuşi o prezintă carbonul. Într-adevăr toate hidrocarburile (C_nH_{2n-2}, C_nH_{2n}, C_nH_{2n+2}) conţin catene ...–C–C–C ...

Energ.legăt. Kcal/mol. / Element	C	Si	Ge	Sn
E - E	- 81,6	-52,5	-40,5	-37
E - O	- 82	-88	-	-
E - H	- 98,8	-75,1	-74	-71

In cazul siliciului şi germaniului capacitatea de încatenare este mai mică. Siliciul formează hidruri şi halogenuri polimere, Si_nH_{2n+2} şi Si_nX_{2n+2} cu $n \leq 6$. Germaniul formează hidruri polimere Ge_nH_{2n+2} cu $n \leq 5$. Si şi Ge formează hidruri polimere ce conţin numai legături σ pe cînd hidrocarburile nesaturate conţin şi legături π_{pp}.

Stabilitatea termică a hidrurilor scade simţitor în seria $CH_4 > SiH_4 > GeH_4 > SnH_4 > PbH_4$. Metanul, CH_4, se descompune termic la 800°C , SiH_4 la 300°C,iar PbH_4 la 0°C. In acelaşi sens scade şi stabilitatea la hidroliză; hidrocarburile sînt stabile la hidroliză, pe cînd silanii, germanii hidrolizează uşor:

$$Si_nH_{2n+2} + 2nH_2O = n\,SiO_2 + (3n+1)\,H_2$$ (în prezenţa urmelor de alcalii)

Legătura E - O este mai slabă în cazul carbonului decît a siliciului, în timp ce carbonul formează oxizi şi anioni monomeri (CO, CO_2 şi CO_3^{2-}) siliciul formează compuşi polimeri cu legături puternice Si-O-Si (SiO_2, silicaţi). Acest fapt se datoreşte volumului atomic mai mare al siliciului ce nu permite formare de legături π ca în cazul carbonului; în acelaşi timp $\chi_{Si-O} = \frac{3,5+1,74}{2} = 2,62$.

Elementele grupei a IV-a prezintă două stări de oxidare: + II şi + IV, stabilitatea stării + II de oxidare crescînd în ordinea C<Si<Ge < Sn < Pb. In cazul carbonului şi a siliciului starea +IV este stabilă şi caracteristică,pe cînd în cazul staniului şi a plumbului starea de oxidare +II este mai stabilă. Ca şi în alte grupe n-o. faţă de oxigen şi fluor trece de la 4 la 6.

Si	Ge	Sn	Pb
$[SiF_6]^{2-}$	$[GeF_6]^{2-}$; $[GeCl_6]^{2-}$	$[SnCl_6]^{2-}$	$[PbCl_6]^{2-}$
$Si(OH)_4$	H_2GeO_3, M_4GeO_4	$[Sn(OH)_6]^{2-}$	$[Pb(OH)_6]^{2-}$

Oxizii şi hidroxizii stării inferoare de oxidare au caracter slab amfoter, predominînd caracterul bazic:

$Sn(OH)_2 + 2KOH = K_2\left[Sn(OH)_4\right]$;

$Sn(OH)_2 + 2HCl = SnCl_2 + 2H_2O$

Oxizii şi oxoacizii stării superioare de oxidare au caracter acid, ce trece de la acid slab la caracter amfoter.

Const.ionizare	H_2CO_3	H_4SiO_4	H_4GeO_4	$H_2\left[Sn(OH)_6\right]$
K_1	$4{,}45.10^{-7}$	$1{,}1.10^{-10}$	3.10^{-9}	

$H_2\left[Sn(OH)_6\right] + 2KOH = K_2\left[Sn(OH)_6\right] + 2H_2O$

$H_2\left[Sn(OH)_6\right] + 6HCl = H_2\left[SnCl_6\right] + 6\,H_2O$

14.2. Carbonul şi combinaţiile sale

14.2.1. Carbonul $^{12{,}011}_{6}C$

14.2.1.1. Stare naturală

Carbonul se găseşte foarte răspîndit în natură atît în stare liberă cît şi sub formă de combinaţii.

In stare liberă carbonul se găseşte în formă cristalizată ca grafit şi diamant. Mari cantităţi de carbon se găsesc în zăcămintele fosile formate în cursul epocilor geologice prin procese de incarbonizare a vegetaţiei şi organismelor primitive. Aceste zăcăminte fosile se împart în două categorii: cărbuni de pămînt şi bitumuri.

Cărbunii de pămînt se clasifică de obicei după conţinutul în carbon, acesta fiind cu atît mai mare cu cît perioada de formare este mai veche. Ei mai conţin şi alte elemente (N, S, H,O) sub formă de combinaţii organice. Principalele specii de cărbuni de pămînt sînt:

Specia	Conţinutul în carbon (%)
Antracit	95
Huila	80 - 90
Cărbune brun	65 - 70
Lignit	50- 60
Turba	55 - 60

Bitumurile sînt amestecuri de combinaţii organice solide, semi-solide şi lichide, de culoare neagră, cu miros caracteristic. Dintre bitumuri amintim: petrolul, asfaltul, păcura, ceara de pămînt (ozocherita).

Gazele naturale conţin drept componentă principală metanul; uneori metanul este însoţit de etan, propan, butan.

Gazele de sondă însoţesc petrolul şi sînt un amestec de metan, etan, propan.

In stare combinată, sub formă de minerale, carbonul se găseşte mai ales sub formă de carbonaţi: $CaCO_3$ (piatra de var, marmura, creta), $MgCO_3$ (magnezita), $FeCO_3$ (siderita), $Ca(Mg)(CO_3)_2$ -(dolomita), $MnCO_3$-(rodocrozita), $ZnCO_3$ (smithsonita) etc.

14.2.1.2. Proprietăţile carbonului

Proprietăţile fizice ale carbonului

Formele alotropice ale carbonului se deosebesc mult prin proprietăţile fizice şi chimice.

Diamantul în stare pură este incolor, transparent, indic.refr. $n_{ref} = 2,46$; cristalizează în sistemul cubic (octaedre), cu $d = 3,51\ g/cm^3$, rău conducător de electricitate. Este cel mai dur material (duritate 10 în scara Mohs), In reţeaua diamantului atomii de carbon sînt tetraedric hibridizaţi, distanţa C - C = 1,54 Å , iar unghiul dintre valenţe de $109^o28'$. Din cauza orientării valenţelor şi a existenţei numai a legăturilor σ reţeaua diamantului este tridimensională infinită. Energia de legătură C - C este mare şi egală cu - 81 Kcal/mol. Nu se cunoaşte p.t. şi p.f. al diamantului căci la 2000° trece în grafit.

S-a încercat să se prepare diamant artificial prin încălzirea grafitului la 2800^oC şi 125.000 atm. fapt care a reuşit în anul 1955 în S.U.A.

Incălzind diamantul la 2000^oC în absenţa aerului s-a obţinut grafit.

Grafitul se prezintă ca o masă stratificată, opacă, cenuşie, cu luciu metalic, grasă la pipăit. Are capacitate de a cliva. La 3850° sublimează, iar vaporii conţin carbon monoatomic. Are densitatea $2,26\ g/cm^3$. Multe proprietăţi fizice variază în funcţie de axa cristalului, deci de structura cristalină. Atomii de carbon din grafit sînt

hibridizaţi sp^2 şi de aceea se formează plane hexagonale de cationi de carbon uniţi între ei prin legături σ .

Fiecare al 4 -lea electron al carbonului formează un sistem delocalizat de legături π . Straturile plane de atomi de carbon sînt deplasate unele faţă de altele în aşa fel ca un atom de carbon dintr-un plan coincide cu centrele unor hexagoane din cele două planuri vecine. Straturile plane de atomi de carbon sînt unite între ele prin forţe Van de Waals | Distanţa C - C dintr-un plan este de 1,42 Å, iar distanţa dintre două planuri vecine este de 3,354 Å.

Structura stratificată a grafitului explică proprietatea sa de a cliva. (fig. 4.3.)

Conductibilitatea | calorică, paralelă cu planurile de atomi, este de cîteva ori mai mare decît a cuprului şi de 200 ori mai mare decît **cea perpendiculară** |. Conductibilitatea electrică **variază** identic.

De - a lungul planelor de atomi grafitul este conductor metalic, iar perpendicular pe ele ca un semiconductor.

Compresibilitatea variază în acelaşi sens în raportul $1:10^4$. **Structura** grafitului s-a dovedit chimic:

$$\text{grafit} \xrightarrow[500^{\circ}]{HNO_3} C_6H_6 + CO_2$$

Cărbuni artificiali

Prin descompunerea termică a diferitelor substanţe organice (lemn, gudroane, motorină, acetilenă, metan, cărbuni negri săraci, răşini sintetice organice, celuloză etc.) se obţin numeroase varietăţi de cărbune negru; acestea au proprietăţi diferite în funcţie de natura materialului carbonizat şi de condiţiile de carbonizare. Aspectul macroscopic al acestor cărbuni este amorf, dar în urma studiului cu raze X s-a dovedit că ei sînt conglomerate de cristalite de grafit orientate dezordonat. Cu cît temperatura de carbonizare este mai mare şi materia primă este mai bogată în carbon cu atît structura acestor cărbuni artificiali este mai apropiată de a grafitului.

Tipuri de cărbuni artificiali:

Cărbune pentru electrozi - se obţine din praf de cocs sau antracit presat şi încălzit mai multe zile la 1400 -1600^{0C}

Electrografitul se obţine din cărbune de electrozi încălzit la 2000^{0}C şi la care s-a adăugat SiO_2. Procesul de

grafitizare este accelerat şi mai înaintat, astfel că materialul este un foarte bun conductor electric.

Pirografitul se obţine prin piroliza hidrocarburilor la 2000- 2800°C pe suport de electrografit. Este un material cu rezistenţă mare la oxidare şi la agenţii chimici.

Cocsul este produsul de carbonizare a diferiţilor cărbuni de pământ la 1000°C - 1200°C; are conţinut mare de carbon (95%), este dur, rezistent la compresiune, puţin reactiv.

Negrul de fum se obţine prin descompunerea termică, în fază gazoasă şi în cantitate insuficientă de aer, a diferitelor substanţe organice volatile: gudroane, motorina, acetilenă, metan.

Cărbune activ se obţine prin carbonizarea lemnului în prezenţa unor substanţe chimice ($ZnCl_2$) sau a unor gaze (O_2, CO, CO_2) la 800°- 1200°C. Este un cărbune cu porozitate mare, suprafaţa internă fiind de 300-1000 m^2/gram de cărbune. Datorită acestui fapt are capacitate mare de adsorbţie fiind folosit la adsorbţia gazelor, la decolorarea soluţiilor etc.

Proprietăţile chimice ale carbonului.

Dintre formele alotropice ale carbonului cea mai reactivă este grafitul. Cărbunii pulverizaţi (amorfi) prezintă o reactivitate mai mare decît a grafitului:

- reacţia cu oxigenul este exotermă

$$C + O_2 = CO_2 \quad ; \Delta H = -94{,}2 \text{ Kcal/mol}; \quad 450 - 500^{\circ}C$$

- reacţia cu hidrogenul decurge în mod diferit, în funcţie de natura cărbunelui, de temperatură, presiune, catalizatori:

$$C + 2H_2 \rightleftharpoons CH_4 \; ; \Delta H = -20 \text{ Kcal/mol (cărbune de zahăr, 1200°C)}$$

$$2C + H_2 \rightleftharpoons C_2H_2 \; ; \Delta H = 54 \text{ Kcal/mol) (peste 2000°C arc electric)}$$

Hidrogenarea lignitului, a huilei la 400°C şi 250 atm duce la amestec de compuşi care prin distilare fracţionată permite obţinerea de benzine şi uleiuri.

- reacţia cu halogenii decurge diferenţiat: fluorul reacţionează cu grafitul la 500°C, iar clorul, bromul şi iodul la temperatura arcului electric :

$$C + 2F_2 = CF_4 \qquad \Delta H = -163 \text{ Kcal/mol}$$

- <u>cu sulful şi azotul</u> reacţiile decurg la temperaturi ridicate:

$$C + 2S = CS_2 \; - 900 - 1000^{\circ}C; \quad 2C + N_2 = (CN)_2 - 3300^{\circ}C$$

- <u>reacţia cu metalele</u> are loc numai la temperaturi ridicate şi conduce la formare de carburi metalice (CaC_2, Al_4C_3, Fe_3C, TaC, WC);

- <u>reacţia cu apa</u> conduce la formarea <u>gazului de apă:</u>

$$C + H_2O \rightleftharpoons CO + H_2; \Delta H = 31 \text{ Kcal/mol} - 1200^{\circ}C$$

- <u>reacţia cu diverşi oxizi</u> conduce la formare de element sau de carbură

$$2\,CuO + C = 2Cu + CO_2 \quad (PbO \quad) - 600^{\circ}C$$

$$FeO + C \rightleftharpoons Fe + CO \quad (ZnO, MnO) \; 1000\text{-}1500^{\circ}C$$

$$CaO + 3C = CaC_2 + CO \quad (Al_2O_3, MgO) \; 2500^{\circ}C$$

- <u>reacţia cu oxoacizii</u> are loc la fierbere:

$$2H_2SO_4 + C = 2SO_2 + CO_2 + 2H_2O \; ; \; 4HNO_3 + 3C = 3CO_2 + 4NO + 2H_2O$$

14.2.2. <u>Combinaţiile carbonului cu hidrogenul</u>

Reacţia directă a carbonului cu hidrogenul are loc greu; totuşi se cunosc numeroase combinaţii - hidrocarburi saturate şi nesaturate de formule generale C_nH_{2n-2}, C_nH_{2n} şi C_nH_{2n+2}.

Hidrurile carbonului se caracterizează prin:

- legături covalente puternice C - C şi C - H ;
- tendinţă mare de încatenare;
- au caracter neutru ($X_C = 2,5$) căci atomul de carbon nu are dubleţi de electroni neparticipanţi care să confere caracter acid sau bazic ($K_a^{CH_4} = 10^{-50}$);
- au stabilitate mare;
- au reactivitate mică.

14.2.3. <u>Combinaţiile carbonului cu halogenii</u>

Carbonul formează toate halogenurile (CX_4), direct obţinîndu-se doar CF_4. CF_4 se prezintă ca un gaz, CCl_4 este lichid, iar CBr_4 şi CI_4 sînt solide. Sînt combinaţii puţin reactive,

insolubile în apă, hidrolizînd greu doar la cald. Dintre ele, mai importantă este tetraclorura de carbon.

Tetraclorura de carbon - CCl_4

Se obţine prin clorurarea CS_2 sau a metanului:

$$CS_2 + 3Cl_2 = CCl_4 + S_2Cl_2$$ -reacţie catalizată de prezenţa I_2, $MnCl_2$, $SbCl_3$

$$CH_4 + {}_4Cl_2 = CCl_4 + 4HCl$$

Tetraclorura de carbon este un lichid incolor, cu p.f. 77°C, p.t = - 23°C, cu miros aromatic, insolubilă în apă, neelectrolit, neinflamabilă. Este puţin reactivă neavînd acţiune asupra ei acizii, bazele, halogenii. Hidrolizează greu, doar la cald şi în prezenţă de Fe catalizator, sau KOH alcoolic:

$$CCl_4 + {}_2H_2O = CO_2 + 4HCl$$

Tetraclorura de carbon este utilizată la dizolvarea grăsimilor, ca agent degresant în industria textilă, la dizolvarea uleiurilor, răşinilor; este folosită la stingerea incendiilor căci nu este inflamabilă.

14.2.4. Oxidul de carbon CO

Stare naturală

Oxidul de carbon se găseşte în cantităţi mici în gazele vulcanice, în atmosfera oraşelor industriale, în atmosfera minelor.

14.2.4.1. Metode de obţinere

Avînd în vedere că CO este unul din gazele cu multiple întrebuinţări, se cunosc numeroase metode de obţinere, atît pe cale industrială, cît şi pe cale de laborator.

Metode industriale de obţinere a CO.

Se cunosc o serie de amestecuri gazoase tehnice ce conţin CO, şi care pot fi folosite ca atare sau prelucrate în vederea separării oxidului de carbon. Acestea sînt: gazul de generator, gazul de apă, gazul de sinteză, gazul mixt.

Gazul de generator se obţine prin suflarea unui curent de aer peste cocs incandescent la 1000 - 1200°C. Reacţiile de formare sînt:

$$C + O_2 \longrightarrow CO_2 \; ; \; CO_2 + C \rightleftharpoons 2\,CO \; ; \; 2CO_2 \rightleftharpoons 2CO + O_2$$

Raportul CO : CO_2 variază cu temperatura, compoziţia gazelor rezultate fiind:

t°C	450	650	900	1000
CO_2	98%	61,5%	2,8%	0,7%
CO	2%	38,5%	97,2%	99,3%

Deci temperatura de lucru trebuie să fie mai mare de 900°C pentru a se obţine CO.

Compoziţia gazului de generator este 34,7% vol CO şi 65,3% vol N_2.

Se foloseşte ca gaz combustibil , puterea calorifică fiind de 900 Kcal/m^3.

Gazul de apă se obţine prin trecerea vaporilor de apă peste cocs incandescent la temperaturi de peste 1200°C.

$$C + H_2O \longrightarrow CO + H_2 \qquad \Delta H = 31 \text{ Kcal/mol}$$

La temperaturi mai mici de 1000°C au loc reacţiile:

$$C + {}_2H_2O \longrightarrow CO_2 + 2H_2 \text{ şi } CO + H_2O \longrightarrow CO_2 + H_2$$

Compoziţia gazului de apă e 40% CO, 50% H_2, puterea lui calorifică fiind de 2500 - 2700 Kcal/m^3.

Gazul de sinteză se obţine fie prin oxidarea catalitică a metanului, fie prin tratarea cărbunelui înroşit cu amestec de O_2 şi H_2O:

$$CH_4 + H_2O = CO + 3H_2 \text{ (850°C, Ni catalizator)}$$

$$3C + O_2 + H_2O \longrightarrow 3CO + H_2$$

Gazul de sinteză are compoziţia aproximativă de 40% CO, 40% H_2 şi 20% CO_2

Metode de laborator de obţinere a CO

In laborator CO se obţine prin deshidratarea, cu ajutorul H_2SO_4 conc. şi la cald , a HCOOH sau $H_2C_2O_4$

$$HCOOH \longrightarrow CO + H_2O \; ; \quad \begin{matrix} COOH \\ | \\ COOH \end{matrix} \longrightarrow H_2O + CO + CO_2$$

Dioxidul de carbon este îndepărtat prin barbotarea amestecului de gaze prin soluţie de NaOH.

14.2.4.2. Proprietăţile oxidului de carbon

Proprietăţi fizice

Oxidul de carbon este un gaz fără culoare, fără miros, cu p.t. = - 207° C , iar p.f. = - 190° C, puţin solubil în

apă (la 20°C 2,3 % vol.).

Structura moleculei de CO conţine o legătură σ şi două legături π, lungimea legăturii C - O este de 1,13 Å. Distanţa C = O este de 1,21 Å (HCHO), C - O este de 1,43 Å iar C ≡ O este de 1,1 Å.

Dacă s-ar admite structura :C=Ö:, lungimea C - O ar trebui să fie mai mare şi momentul de dipol mai mare decît în realitate (μ_{CO} = 0,1 D). Se ştie că χ_C = 2,5 şi χ_O = 3,5. In acest caz se admit: două tendinţe: una ce pledează pentru structura $\overset{+}{:}C \equiv O:^{-}$ (datorită diferenţei între electronegativităţile partenerilor) şi alta pentru structura $:C \equiv O:^{+}$ (datorită returnării unei perechi de electroni de la oxigen la carbon). Aceste tendinţe se anulează şi astfel molecula are dipolment mic. In acelaşi timp se consideră că perechile de electroni neparticipanţi se află plasate în orbitali hibrizi sp , fapt care determină legarea CO în carbonilii metalici prin atomul de carbon. Deci structura CO este $\overset{(+)}{:}C \equiv O:^{(-)}$ (sp) (sp)

Molecula de CO este izoelectronică cu molecula de N_2 (14 ē) fapt care determină asemănarea multor proprietăţi.

Proprietăţi chimice

Oxidul de carbon are reactivitate mică la temperatura obişnuită. El prezintă reactivitate mai mare la temperaturi şi presiuni ridicate şi în prezenţă de catalizatori.

- reacţia cu hidroxizi alcalini conduce la formiaţi:

$$CO + NaOH \longrightarrow HCOONa \quad (200^{\circ}C,\ 15\ atm.)$$

- reacţia cu hidrogenul conduce la mai multe tipuri de reacţii, în funcţie de condiţiile de reacţie:

$$- CO + 3H_2 \longrightarrow CH_4 + H_2O \quad (200^{\circ}C,\ Ni\ catalizator)$$

$$-nCO + (2n+1)H_2 = C_nH_{2n+2} + nH_2O \quad \left.\begin{matrix} \\ \\ \end{matrix}\right\} (200^{\circ}C, 10\ atm,$$

$$nCO + 2nH_2 = C_nH_{2n} + nH_2O \quad \left.\begin{matrix} \\ \\ \end{matrix}\right\} CoO+ThO_2+MgO\ cataliz)$$

$$- CO + 2H_2 = CH_3OH \quad (2\text{-}350^{\circ}C,\ 2\text{-}300\ atm,\ ZnO\ cataliz.)$$

$$-nCO + 2nH_2 = C_nH_{2n+1}OH + (n-1)H_2O \quad (320\text{-}330^{\circ}C, 120\ atm\ ZnO+CoO\ catliz.)$$

- reacţia cu oxigenul conduce la CO_2:

$$2\ CO + O_2 = 2CO_2$$

- 700°C, arde cu flacără albastră;
- la rece, în prezenţa hopcalitului - catalizator (MnO_2+CuO+CoO+Ag_2O)

- acțiunea reducătoare a CO poate fi ilustrată de reacțiile următoare, ce se petrec la cald:

$I_2O_5+5CO = I_2+5CO_2$; $SO_2+2CO = S + 2CO_2$;

$MnO_2 + CO = MnCO_3$

$Ag_2O + CO = {}_2Ag + CO_2$; $Fe_2O_3 + {}_3CO = 2Fe+3CO_2$;

$Fe_3O_4 + 4CO = 3Fe + 4\ CO_2$

Reacționează cu Cl_2 formînd fosgen: $CO+Cl_2=COCl_2$.

Oxidul de carbon reduce la rece $PdCl_2$, reacție folosită la identificarea urmelor de CO

$PdCl_2 + CO + H_2O = Pd + 2HCl + CO_2$.

Reduce soluția acidă de $KMnO_4$:

$${}_2KMnO_4 + {}_3H_2SO_4 + {}_5CO = 2\ MnSO_4 + K_2SO_4 + {}_5CO_2 + {}_3H_2O$$

- reacția cu metalele tranziționale conduce la formare de combinații de tip special, carbonilii metalici, volatili, în care metalul se află în starea de oxidare zero.

$Ni + 4\ CO \rightleftharpoons Ni(CO_4)$ (50 - 100°C)

Metalele tranziționale din grupele V_B - X_B formează carbonili mononucleari și polinucleari de tipurile:

gr. VI_B: $Cr(CO)_6$, $Mo(CO)_6$, $W(CO)_6$

gr.VII_B: $Mn_2(CO)_{10}$, $Tc_2(CO)_{10}$, $Re_2(CO)_{10}$

gr.VIII_B: $Fe(CO)_5$, $Fe_2(CO)_9$, $Fe_3(CO)_{12}$,(la fel pentru Ru și Os)

gr. IX_B : $Co_2(CO)_8$, $Co_4(CO)_{12}$; $Co_6(CO)_{16}$ (la fel pentru Rh și Ir)

gr. X_B : $Ni(CO)_4$, $Pt\ (CO)_4$.

Oxidul de carbon este un compus toxic, afinitatea hemoglobinei pentru CO este mult mai mare decît pentru O_2. Cînd aerul conține 0,07% vol CO jumătate din hemoglobina din sînge este transformată în timp de o oră, în carboxi-hemoglobină. Concentrația în aer de 1% CO este mortală după cîteva minute.

14.2.4.3. Domenii de utilizare

Oxidul de carbon este utilizat drept combustibil, agent de reducere în metalurgie, în obținerea diverselor hidrocarburi, alcooli, cetone, aldehide.

14.2.5. Dioxidul de carbon CO_2
Acidul carbonic H_2CO_3

Aerul atmosferic conţine aproximativ 0,03 % vol CO_2. In cantităţi mai mari se găseşte în gazele vulcanice, în unele ape minerale.

14.2.5.1. Metode de obţinere a CO_2.

In industrie, CO_2 se obţine prin arderea cocsului în aer sau prin calcinarea carbonaţilor:

$$C + O_2 = CO_2 \ (1000^oC); \quad CaCO_3 = CaO + CO_2 \ (8\text{-}900^oC)$$
$$\Delta H = 42,7 \text{ Kcal/mol.}$$

Reacţia începe la 500° - $\Delta H = -94,2$ Kcal/mol.

In laborator, CO_2 se obţine prin calcinarea carbonaţilor acizi sau prin tratarea $CaCO_3$ cu HCl:

$$2NaHCO_3 = Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O \ (100^oC);$$
$$CaCO_3 + 2\ HCl = CaCl_2 + CO_2 + H_2O$$

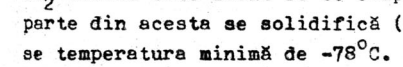
14.2.5.2. Proprietăţile CO_2

Proprietăţi fizice

Dioxidul de carbon este un gaz incolor, fără miros, mai greu decît aerul (d = 1,53); p.f.(1 atm)= - 78,5°C, p.t.(5 atm) = - 56,7°C. Este solubil în apă, 1 l apă dizolvînd la 0°C 1,71 l CO_2; mai mult în dizolvanţi organici (alcool, eter) este mult mai solubil.

CO_2 se lichefiază uşor la 20°C la presiune de 56,5 atm. Deoarece p.f. e mai coborît decît p.t., CO_2 solid trece uşor direct în stare de vapori. Un amestec din CO_2 solid şi un lichid cu p.t. coborît (eter, acetonă) este folosit ca amestec răcitor cu temperatura foarte coborîtă -78°C. CO_2 are căldura latentă de sublimare mare şi de aceea cînd CO_2 lichid este lăsat să se evapore liber în atmosferă, o parte din acesta se solidifică (zăpadă carbonică) atingîndu-se temperatura minimă de -78°C.

Structura moleculei de CO_2 este explicată prin admiterea structurilor limită în rezonanţă, căci distanţele C - O = = - 1,15 Å cuprinse între leg. C = O (1,21 Å) şi leg. C ≡ O (1,1 Å)



Proprietăţi chimice

Dioxidul de carbon nu arde şi nici nu întreţine arderea

decît dacă se ating temperaturi foarte ridicate care permit disocierea lui; astfel o bandă de Mg aprinsă continuă să ardă în atmosferă de CO_2:

$$2Mg + CO_2 = 2MgO + C \; ; \; CO_2 + M = MO + CO$$

$$CO_2 + H_2 \rightleftharpoons CO + H_2O \qquad M = Zn, Cu, Fe, Ce, Ni$$

La temperaturi ridicate disociază:

$$2\,CO_2 \rightleftharpoons 2CO + O_2 \qquad t \text{ —— } 1000^\circ$$

CO_2 la dizolvare în apă formează acidul carbonic

$$CO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3$$

Reacţionează cu bazele formînd carbonaţi:

$$CO_2 + NaOH = NaHCO_3 \; ; \; CO_2 + 2NaOH = Na_2CO_3 + H_2O$$

$$CO_2 + Ca(OH)_2 = CaCO_3 + H_2O$$

14.2.5.3. Acidul carbonic H_2CO_3 - carbonaţi.

Dizolvarea CO_2 în apă constă din două procese: un proces fizic de dizolvare şi un proces chimic de combinare cu apa $CO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3$ (numai 0,37% din CO_2 dizolvat se combină chimic cu apa).

Acidul carbonic nu poate fi izolat din soluţie; la conservarea sau încălzirea soluţiei tot CO_2 este eliminat.

El este un acid diprotic slab:

$$H_2CO_3 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HCO_3^- \; ; \; HCO_3^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + CO_3^{2-}$$

$$K_1 = 4{,}45.10^{-7} \qquad K_2 = 5{,}7.10^{-11}$$

Se cunosc două serii de carbonaţi: carbonaţi acizi (bicarbonaţi) şi carbonaţi neutri.

Carbonaţii neutri ai metalelor alcaline sînt săruri albe, solubile în apă, hidrolizabile: $Na_2CO_3 + H_2O \rightleftharpoons NaHCO_3 + NaOH$.

Ei au puncte de topire ridicate şi nu se descompun pînă la 1500°C (p.t. Na_2CO_3 = 853°C, p.t. K_2CO_3 = 894°C).

Carbonaţii acizi ai metalelor alcaline sînt mai puţini solubili în apă şi hidrolizabili:

$$NaHCO_3 + H_2O \rightleftharpoons NaOH + CO_2 + H_2O$$

La încălzire se descompun $2NaHCO_3 = Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O$

Carbonaţii neutri ai metalelor alcalino-pămîntoase sînt săruri insolubile în apă, ce la temperaturi ridicate disociază

$M^{II}CO_3 \longrightarrow MO + CO_2$. Ei se dizolvă în apă în care s-a barbotat CO_2 căci carbonaţii acizi sînt solubili:

$$CaCO_3 + CO_2 + H_2O \rightleftharpoons Ca(HCO_3)_2$$

Carbonaţii metalelor tranziţionale divalente ca şi $PbCO_3$ disociază la încălzire în mod asemănător.

Temperaturile de disociere a unor carbonaţi sînt date mai jos:

$MgCO_3$	$CaCO_3$	$SrCO_3$	$BaCO_3$	$PbCO_3$
350°C	870°C	1130°C	1300°C	347°

$MnCO_3$	$FeCO_3$	Ag_2CO_3
327°C	405°C	275°C

Metalele trivalente (Al, Cr, Fe) şi tetravalente (Ti, Zr, Hf) nu formează carbonaţi şi nici bicarbonaţi stabili. Sărurile lor, tratate cu Na_2CO_3, precipită hidroxizii corespunzători:

$$2\ FeCl_3 + 3Na_2CO_3 + 3H_2O = 2Fe(OH)_3 + 6\ NaCl + 3\ CO_2$$

Cantităţi mari de CO_2 în aerul atmosferic (3-4%) provoacă ameţeli, dureri de cap, leşin, asfixie. In concentraţie de 10% (volume) survine moartea.

14.2.5.4. Domenii de utilizare

CO_2 se utilizează în industria alimentară la prepararea băuturilor gazoase, la conservarea sucurilor nefermentate de fructe. De asemenea, este folosit ca forţă motoare în torpile, pompe de încendiu. CO_2 solid se utilizează la conservarea cărnii, peştilor, legumelor.

Carbonaţii mult utilizaţi sînt: Na_2CO_3 (sodă calcinată), $Na_2CO_3 \cdot 10\ H_2O$, K_2CO_3, $CaCO_3$ (piatra de var, creta, marmora).

14.2.6. Acidul cianhidric HCN

Acidul cianhidric a fost preparat pentru prima dată de K.W. Scheele în anul 1872. Se găseşte în frunzele de laur, de piersic, în migdalele amare.

El se obţine din elemente la temperatura arcului electric, din cianuri cu acizi sau în urma reacţiei catalitice dintre CH_4, NH_3 şi aer:

$NaCN + H_2SO_4 = NaHSO_4 + HCN$; $CH_4 + NH_3 + 3/2\ O_2 = HCN + 3H_2O$

(1000°C, cataliz. sită Pt-Rh)

Acidul cianhidric este un lichid incolor, cu miros de migdale amare, miscibil cu apa, alcoolul, eterul, cu d = = 0,687 , p.t. = - 13,6°C şi p.f. = 25,7°C. Este un acid foarte slab K = $7,2.10^{-10}$.

Moleculele sînt asociate prin punţi de hidrogen.

Prin conservare, în prezenţă de urme de alcalii, HCN polimerizează într-un produs brun.

Molecula HCN este liniară şi conţine o triplă legătură:

H—C≡N

Cianurile metalelor alcaline (NaCN, KCN) şi ale metalelor alcalino-pămîntoase sînt săruri albe, solubile în apă, prezintă hidroliză alcalină: $NaCN + H_2O \rightleftharpoons HCN + NaOH$

In stare solidă prezintă reţele ionice ca şi halogenurile

Cianurile metalelor grele sînt insolubile în apă, cu reţele covalente în stare solidă. In exces de cianuri alcaline ele se dizolvă formînd cianuri complexe. Ionul CN^- este un ligand tipic şi se cunosc numeroase combinaţii complexe formate de metalele tranziţionale:

$Ag(NO_3) + KCN = \underset{\text{precip. alb}}{AgCN} + KNO_3$; $AgCN + KCN = K\left[Ag(CN)_2\right]$

Tipuri de cianuri complexe : $\left[M^{I}(CN)_2\right]^-$ cu M^{I} = Cu, Ag, Au;

$\left[M^{II}(CN)_4\right]^{2-}$ cu M^{II} = Ni, Zn, Cd, Hg; $\left[M^{III}(CN)_6\right]^{3-}$ cu M^{III}=Cr,Mn,Fe,Co

Ionul CN^- se comportă şi el ca un halogen (pseudohalogen) formînd cu Ag^+ precipitat alb brînzos de AgCN.

Atît HCN cît şi cianurile sînt otrăvuri puternice. Ionul CN^- complexează puternic cu ionii de fier din celule, împiedecînd activitatea catalitică a enzimelor de oxidare. Celulele creierului mare, care comandă respiraţia, sînt foarte sensibile la acţiunea HCN şi moartea survine instantaneu. Doza mortală este 1 mg/Kg sau aerul inspirat conţine concentraţii mai mari de 0,3 mg de HCN la litru aer.

14.2.7. Acidul tiocianic HSCN

Acidul tiocianic (rodanhidric) se obţine din tiocianaţi şi acizi:

$KSCN + H_2SO_4 = HSCN + KHSO_4$; $Pb(SCN)_2 + H_2S = PbS + 2HSCN$

Se prezintă ca un lichid incolor; p.t. = -110°C; p.f. = 102,5°C; este solubil în apă şi în dizolvanţi organici. La temperatura camerei este nestabil, polimerizează.

In soluţii diluate este stabil şi este un acid tare (ca HCl). Structura este H—S—C≡N . Este mai puţin toxic ca HCN.

Tiocianaţii mai importanţi sînt KSCN şi NH_4SCN.

Tiocianatul, de potasiu - KSCN - se obţine prin topirea KCN cu S:

$$KCN + S = KSCN$$

Se prezintă sub formă de cristale incolore, solubile în apă, cu p.t. = 161°C.

Tiocianaţii seamănă cu halogenurile, AgSCN fiind un precipitat alb ca şi AgCl.

Tiocianaţii trataţi cu sare ferică în soluţie, formează tiocianat feric, solubil, de culoare roşie - $Fe(SCN)_3$. Reacţia este folosită pentru identificarea ionului Fe^{3+} :

$$FeCl_3 + 3\ KSCN = Fe(SCN)_3 + 3\ KCl$$

14.3. Siliciul şi combinaţiile sale

28,09

14.3.1. Siliciul Si

14

14.3.1.1. Stare naturală

Siliciul se găseşte foarte răspîndit în natură ca silice (SiO_2) şi silicaţi. In scoarţă se găseşte în proporţie de 27,2% fiind, ca răspîndire, al doilea după oxigen.

Dioxidul de siliciu se găseşte în formă amorfă (calcedonie, japs, agat, opal, cremenea, kieselgur) şi sub formă cristalizată (cuarţul, ametist, citrin, morion etc.)

Silicaţii conţin mult aluminiu, fier, magneziu, calciu metale alcaline; dintre aceştia putem cita: feldspaţi (ortoza - $KAl(Si_3O_8)$, albit - $NaAl(Si_3O_8)$, nefelin - $NaAl(SiO_4)$), mica (muscovit - $KAl_2(AlSi_3O_{10})(OH_2)$, biotit $K(Mg,Fe)_3(HO,F)_2[AlSi_3O_{10}]$, hidrosilicaţi (serpentina - $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$, caolinit - $Al_4\left[(Si_4O_{10})(OH)_8\right]$.

14.3.1.2. Metode de obţinere

Din cauza afinităţii mari pentru oxigen, siliciul se obţine greu din combinaţiile sale; el se obţine cu ajutorul reducătorilor puternici: Na, K, Mg, Al, C.

$SiO_2 + 2\,Mg = Si + 2MgO$ - la roşu; $_3SiO_2 + {}_4Al \xrightarrow{\text{la roşu}} 3Si + 2Al_2O_3$

$SiO_2 + 2C = Si + 2CO$; $SiO_2 + 2C = SiC + 2CO$; $SiO_2 + 2SiC = 3Si + 2CO$

In industrie, siliciul se obţine prin reducerea nisipului cu cărbune în cuptorul electric. De multe ori se adaugă fier pentru a se obţine ferosiliciu (cu 40 - 90% Si) folosit în obţinerea fontelor siliciоase.

14.3.1.3. Proprietăţile siliciului

Proprietăţile fizice

Siliciul se prezintă sub formă de cristale octaedrice (reţea de diamant), cenuşii, lucioase, dure (duritate 7 în scara Mohs), casante, cu p.t. = 1410°C şi p.f. = 2630°C; d = 2,31 g/cm^3. Nu prezintă o formă alotropică asemănătoare grafitului. Este un semiconductor.

Proprietăţile chimice

Siliciul este un element puţin reactiv la rece, reactivitatea crescînd la temperaturi ridicate;

- reacţia cu halogenii decurge diferenţiat: cu fluorul reacţionează la rece, iar cu clorul şi bromul la 500 °C;

$$Si + 2\,X_2 = Si\,X_4$$

- reacţia cu oxigenul şi sulful are loc la 600°C:

$$Si + O_2 = SiO_2 \quad \Delta H = -208{,}3 \text{ Kcal/mol}; \quad Si + 2S = SiS_2$$

- reacţia cu azotul şi carbonul are loc la temperaturi foarte ridicate:

$3Si + {}_2N_2 = Si_3N_4$ - 1000°C; $Si + C = SiC$ -2000°C

- reacţia cu metalele conduce la formare de siliciuri; ea are loc la temperaturi foarte ridicate şi sînt de compoziţii stoechiometrice (Mg_2Si) dar mai ales nestoechiometrice (cu metalele tranziţionale);

- reacţia cu apa are loc la 800°C: $Si + {}_2H_2O = SiO_2 + 2H_2$

- reacţia cu hidroxizii alcalini are loc la uşoară încălzire: $Si + {}_4NaOH = Na_4SiO_4 + 2H_2$

- reacţia cu acizii oxidanţi:

$$Si + 2HNO_3 + 6HF = H_2\left[SiF_6\right] + NO + NO_2 + 3H_2O$$

Siliciul are caracter reducător asupra oxizilor:

$4MgO + Si = Mg_2SiO_4 + 2Mg$; $4\,BaO + Si = Ba_2SiO_4 + 2Ba$ (1200°C)

14.3.1.4. Domenii de utilizare

Siliciul fiind semiconductor se foloseşte la obţinerea de transistoare, redresoare, baterii solare; se utilizează la obţinerea materialelor refractarea,în industria oţelurilor ca ferosiliciu.

14.3.2. Combinaţiile siliciului cu hidrogenul

Silanii Si_nH_{2n+2} (n=1...6)

Deoarece tendinţa de încatenare a siliciului este mult mai mică decît a carbonului, numărul hidrurilor de siliciu este mult mai mic decît al hidrocarburilor, n ajungînd la valoarea 6.

Silanii se obţin prin hidroliza Mg_2Si în absenţa aerului sau prin reducerea $SiCl_4$ cu alanat de litiu:

$$Mg_2Si + H_2O = SiH_4 + 2MgO \quad ; \quad Mg_2Si + 4HCl = SiCl_4 + 2MgCl_2$$

$$SiCl_4 + Li[AlH_4] = Si H_4 + LiCl + AlCl_3$$

Din aceste reacţii se obţine amestec de silani care, pentru separare, se condensează la temperatura aerului lichid, după care se distilă fracţionat.

SiH_4 şi Si_2H_6 sînt combinaţii gazoase, restul fiind lichide.

Proprietăţile chimice ale silanilor diferă mult de ale hidrocarburilor , ei fiind nestabili termic, reducători, inflamabili şi hidrolizabili în prezenţa alcaliilor.

- încălziţi în absenţa aerului se descompun termic:

$$Si_nH_{2n+2} = nSi + (n+1)H_2 \qquad (3\text{-}400^oC)$$

- încălziţi în aer se aprind:

$$Si_nH_{2n+2} + \frac{(3n+1)}{2} O_2 = nSiO_2 + (n+1)H_2O$$

- hidrolizează în prezenţa urmelor de alcalii:

$$Si_nH_{2n+2} + 2nH_2O = n\,SiO_2 + (3n+1)H_2$$

- reacţionează cu bazele:

$$Si_nH_{2n+2} + 2nNaOH + nH_2O = nNa_2SiO_3 + (3n+1)H_2$$

- au caracter reducător:

$$SiH_{2n+2} + (2n+2)AgNO_3 = nSi + (2n+2)Ag + (2n+2)HNO_3$$

14.3.3. Combinaţiile siliciului cu halogenii

Siliciul formează cu halogenii halogenuri simple şi complexe: SiX_4(X = F,Cl,Br,I) şi $H_2\left[SiF_6\right]$.

14.3.3.1. Tetrafluorura de siliciu SiF_4

SiF_4 a fost descoperită de C.W. Scheele în anul 1771. Ea se prepară din SiO_2 şi HF : $SiO_2 + 4HF = SiF_4 + 2H_2O$.

Ea se prezintă ca un gaz incolor, fumegător, cu p_{f_v} = = - 65°C şi p.t. = - 77°C. In stare anhidră nu atacă sticla şi nici carbonaţii. Este foarte stabilă termic. In prezenţa apei hidrolizează:

$$3\ SiF_4 + 4\ H_2O = 2H_2\left[SiF_6\right] + Si(OH)_4$$

Reacţionează cu oxizii metalici, cu hidroxizii alcalini

$$2CaO + SiF_4 = 2\ CaF_2 + SiO_2;\ 3SiF_4 + 4KOH = SiO_2 + 2K_2\left[SiF_6\right] + 2H_2O$$

14.3.3.2. Acidul hexafluorosilicic $H_2\left[SiF_6\right]$

Acidul hexafluorosilicic se obţine din sarea de bariu tratată cu H_2SO_4,sau din acţiunea SiF_4 şi HF 40% :

$$Ba\left[SiF_6\right] + H_2SO_4 = BaSO_4 + H_2\left[SiF_6\right];\ SiF_4 + 2HF = H_2SiF_6$$

Din soluţii se separă un cristalohidrat $H_2\left[SiF_6\right] \cdot 2H_2O$ care nu poate fi anhidrizat căci se descompune. Este un acid tare ca H_2SO_4.

Reacţionează cu hidroxizii şi carbonaţii alcalili formînd săruri:

$$H_2\left[SiF_6\right] + 2NaOH = Na_2\left[SiF_6\right] + 2H_2O\ ;$$

$$H_2\left[SiF_6\right] + Na_2CO_3 = Na_2\left[SiF_6\right] + CO_2 + H_2O$$

Hexafluorosilicaţii se mai obţin din SiF_4 trataţi cu fluoruri:

$$SiF_4 + 2\ KF = K_2\left[SiF_6\right]$$

Ionul $\left[SiF_6\right]^{2-}$ are structură octaedrică (sp^3d^2)

$H_2\left[SiF_6\right]$ este utilizat ca agent desinfectant , iar fluorosilicaţii de magneziu şi zinc pentru impermebilizarea cimentului, betonului.

14.3.3.3. Tetraclorura de siliciu - $SiCl_4$

Tetraclorura de siliciu se obţine prin trecerea clorului peste un amestec de nisip şi cărbune la 1000°C:

$$SiO_2 + {}_2C + 2\ Cl_2 = SiCl_4 + 2CO$$

Ea se prezintă ca un lichid incolor, cu miros sufocant, fumegător în aer, cu p.f. = 57°C şi p.t. = - 68°C. Reacţionează cu apa : $SiCl_4 + {}_2H_2O = Si\ O_2 + 4\ HCl$

Reacţionează cu hidrogenul la 1000° formînd siliciu:

$$SiCl_4 + 2H_2 = Si + 4HCl$$

Reacţionează la temperaturi ridicate cu oxigenul:

$$SiCl_4 + O_2 = SiO_2 + 2Cl_2$$

Este redusă de metale:

$$SiCl_4 + {}_2Zn = Si + 2\ ZnCl_2$$

Siliciul obţinut pe această cale este foarte pur. $SiCl_4$ este folosită pentru obţinerea amestecurilor hidrofuge, a amestecurilor antistatice, la obţinerea Si pur.

14.3.3.4. Halogenosilani.

Halogenosilanii sînt derivaţi ai silanilor în care unul sau mai mulţi atomi de hidrogen sînt înlocuiţi cu halogen. Se obţin din silani trataţi cu hidracid:

$$SiH_4 + HCl \xrightarrow{AlCl_3} SiH_3Cl + H_2;\quad SiH_3Cl + HCl \xrightarrow{AlCl_3} SiH_2Cl_2 + H_2$$

Se cunosc astfel de derivaţi şi cu brom şi iod.

Halogenosilanii sînt combinaţii nestabile, uşor inflamabili, hidrolizabili. Ei reprezintă punctele de plecare în obţinerea siloxanilor şi siliconilor.

14.3.3.5. Siloxani - Siliconi

La hidroliza halogenosilanilor se obţin hidroxisilani care au capacitatea de a polimeriza (datorită tendinţei siliciului de a forma legături Si - O - Si puternice).

$$SiH_3Br + H_2O = HBr + SiH_3OH \quad \text{(hidroxisilan)}$$

$$H_3Si\text{-}OH + HO\text{-}SiH_3 \longrightarrow H_3Si\text{-}O\text{-}SiH_3 + H_2O$$

disiloxan

- gaz care la cald se descompune. Arde în aer formînd SiO_2 şi H_2O .

$SiH_2Br_2 + 2H_2O = 2HBr + SiH_2(OH)_2$ (dihidroxisilan); acesta polimerizează formînd:

$$HO-SiH_2-OH + HO-SiH_2-OH + \ldots \xrightarrow{-nH_2O} \ldots - SiH_2-O-SiH_2-O-SiH_2-\ldots$$

$$\ldots \longrightarrow Si(H_2O)_n$$

prosiloxan

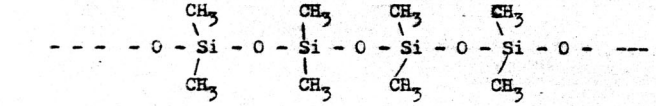
Dacă se supun hidrolizei diferiţi derivaţi organici ai halogensilanilor (R_3SiX , R_2SiX_2, $RSiX_3$ cu R=CH_3,C_2H_5,C_3H_7, C_6H_5) se obţin compuşi macromoleculari liniari, ciclici sau tridimensionali:

a - **disiloxani** - se obţin prin hidroliza R_3SiCl:

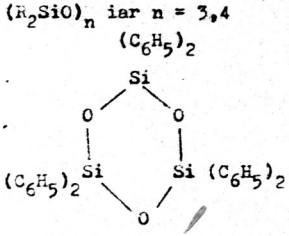
$$(CH_3)_3SiCl + HOH + (CH_3)_3SiCl \longrightarrow (CH_3)_3Si-O-Si(CH_3)_3 + 2HCl$$

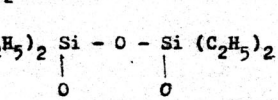
hexametil disiloxan

b - **siliconi liniari** (siloxani) - se obţin prin hidroliza şi policondensarea R_2SiCl_2 :

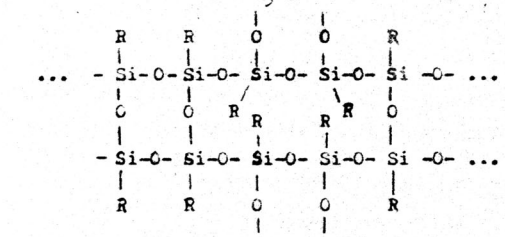


c - **siliconi ciclici** (ciclosiloxani) - se obţin prin hidroliza şi policondensarea R_2SiCl_2. Compuşii au formula generală $(R_2SiO)_n$ iar n = 3,4





d - **siliconi tridimensionali**- se obţin prin hidroliza şi policondensarea R $SiCl_3$ şi au formula generală $(RSiO)_n$



Siliconii liniari se prezintă dub formă de uleiuri a căror viscozitate variază puţin cu temperatura; gradul lor

de polimerizare este mic (n=10). Uleiurile siliconice au capacitate lubrifiantă.

Siliconii tridimensionali au grad mare de polimerizare (n = 2000), sînt stabili termic, puţin volatili, hidrofobi, buni izolatori termici şi electrici. De aceea sînt utilizaţi la obţinerea lacurilor izolatoare, cauciucuri speciale, izolatoare termice, condensatoare electrice (răşini siliconice).

14.3.4. Dioxidul de siliciu - SiO_2

Dioxidul de siliciu se găseşte răspîndit în natură atît sub formă cristalizată, cît şi sub formă amorfă.

Forme cristaline

Formele cristaline ale SiO_2 sînt : cuarţul, tridimita şi cristobalita, fiecare dintre ele apărînd în două modificaţii α şi β . Formele α sînt stabile la temperaturi joase, iar formele β la temperaturi înalte. Ele pot trece reversibil din una în alta:

$$\beta\text{- cuarţ} \underset{}{\overset{870^{\circ}}{\rightleftharpoons}} \beta\text{- tridimita} \overset{1470^{\circ}}{\rightleftharpoons} \beta\text{- cristobalita} \rightleftharpoons$$

$$\Big\downarrow 575^{\circ} \qquad \Big\downarrow 120\text{-}160^{\circ} \quad 200\text{-}275 \qquad \Big\downarrow$$

$$\alpha\text{- cuarţ} \qquad \alpha\text{- tridimita} \qquad \alpha\text{- cristobalita}$$

$$\overset{1710^{\circ}}{\rightleftharpoons} \text{ topitură (lichid)}$$

$$\Big\downarrow 1650^{\circ}$$

sticlă

Formele β cristalizează în forme de simetrie mai înaltă decît formele α . Transformările formelor $\alpha \rightleftharpoons \beta$ se realizează mai uşor, la temperaturi mai coborîte, căci nu sînt însoţite de ruperea unor legături Si - O, ci numai de modificarea orientării. In cazul transformărilor β cuarţ $\rightleftharpoons \beta$ tridimit $\rightleftharpoons \beta$ cristobalit are loc desfacerea unor legături Si-O şi refacerea altor legături. Formele cristaline diferă şi prin densitate: $d_{cuarţ} = 2{,}65\ g/cm^3$; $d_{tridimit} = 2{,}3\ g/cm^3$; $d_{cristob} = 2{,}2 g/cm^3$; durit cuarţ = 7 (Mohs).

Dintre modificaţiile mai sus amintite, cuarţul se răseşte mai des răspîndit; acesta se întîlneşte sub o formă incoloră (cristalul de stîncă) şi sub forme colorate (morion-negru, citrin-galben, aventurin-roşu, ametist-violet).

Forme amorfe

Dioxidul de siliciu se găseşte şi sub diferite forme amorfe:

- calcedonia, cu structură microfibroasă, fibrele par a fi formate tot din cristalite de cuarţ; ea poate fi incoloră sau colorate (cornalina-roşie, crisoprasul-verde);

- agatul, foarte dur, ce prezintă zone concentrice diferit colorate;

- opalul, alb, translucid, cu joc de culori ;

- kieselgurul - pulbere albă, ce reprezintă scoici microscopice de diatomee;

- silexul- cremenea - masă compactă cenuşie foarte dură.

Proprietăţi fizice şi chimice.

Cuarţul nu are p.t. net, el variind între 1600-1670°C; p.f. = 2230°C. Cuarţul topit şi răcit trece într-o sticlă cu proprietăţi deosebite: are temperatura de înmuiere 1500°, poate fi prelucrată prin suflare ca sticla, obţinîndu-se obiecte cu rezistenţă termică, chimică (cu excepţia HF, H_3PO_4, H_3BO_3, alcalii).

Dioxidul de siliciu reacţionează cu F_2, C , metale (K,Na, Mg, Al, Fe), fluoruri , HF, alcalii:

$$SiO_2 + 2F_2 = SiF_4 + O_2 \; ; \; SiO_2 + 2C = Si + 2CO \; (1600^oC)$$

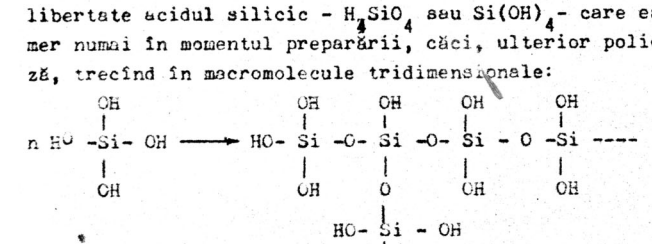
$$SiO_2 + 3C = SiC + 2CO \; (2000^oC)$$

$$SiO_2 + 2Fe \rightleftharpoons Si + 2FeO; \; SiO_2 + 6HF = H_2[SiF_6] + 2H_2O$$

$$SiO_2 + 4NaOH = Na_4SiO_4 + 2H_2O$$

Acidul silicic.

La acidularea soluţiei de silicat de sodiu se pune în libertate acidul silicic - H_4SiO_4 sau $Si(OH)_4$ - care este monomer numai în momentul preparării, căci, ulterior policondensează, trecînd în macromolecule tridimensionale:



Acidul silicic este un acid extrem de slab fiind depla-

sat din săruri chiar de acidul carbonic. La conservare el elimină în continuu apă, transformîndu-se într-un gel translucid ce conţine multă apă (la 1 mol SiO_2 pînă la 330 moli H_2O) a cărui formulare este $SiO_2.nH_2O$. Pe măsură ce se pierde apa, gelul se întăreşte, iar la raport $SiO_2:H_2O$= 1 : 10 el se prezintă sub formă de granule dure, transparente, foarte avide de apă (silicagel). Apa se reţine prin legături de hidrogen cu grupările Si - OH . De aceea, silicagelul este folosit ca agent de uscare. Silicagelul are capacitate mare de adsorbţie - are suprafaţă interioară mare - 1 g silicagel are suprafaţa interioară de 500-600 m^2.

Silicaţii se obţin prin topirea SiO_2 cu hidroxizi, carbonaţi sau oxizi metalici. Solubili în apă sînt doar silicaţii metalelor alcaline.

Silicatul de sodiu (sticla solubilă), se prezintă ca o masă solidă translucidă, cu aspectul sticlei, solubilă în apă la 140 - 160°C.

In topitura de silicat de sodiu s-au identificat compuşii: Na_4SiO_4, Na_2SiO_3 şi $Na_2Si_2O_5$.

Soluţiile de silicat de sodiu sînt folosite ca liant pentru zugrăveli, la fabricarea chiturilor, cleiurilor, ca agent de conservare a ouălor.

Silicaţi naturali

In natură silicaţii sînt extrem de răspîndiţi avînd în compoziţia lor nu numai siliciu şi oxigen, ci şi mult aluminiu. Structura silicaţilor precum şi formulele chimice se determină foarte greu. Fiind insolubili în apă nu au putut fi puşi în evidenţă ioni ai acizilor polisilicici. Cu HCl toţi silicaţii eliberează $SiO_2.nH_2O$. Structura lor a putu fi elucidată cu ajutorul razelor X ajungîndu-se la o serie de concluzii:

- silicaţii sînt formaţi din cationi şi anioni; anionii au de multe ori structură ciclice, liniare, stratificate, tridimensionale (fig.14 .1) ;

- atomul de siliciu este înconjurat tetraedric de patru atomi de oxigen prin legături covalente;

- în reţelelor silicaţilor atomii de siliciu pot fi înlocuiţi izomorf ($r_{Al^{3+}}$ = 0,50 Å ; $r_{Si^{4+}}$ = 0,41 Å) de atomii de aluminiu care intră în centrele tetraedrelor; pentru electroneutralitatea reţelei apar număr suplimentar de cationi;

- în reţelele silicaţilor şi cationii se pot înlocui izomorf respectîndu-se, ca şi în cazul anionilor, apropiersa

dintre razele ionice şi mai puţin sarcinile ionilor r_{Na^+} = = 0,95 Å şi $r_{Ca^{2+}}$ = 0,99 Å .

După structura anionilor silicaţii se pot clasifica în următoarele clase:

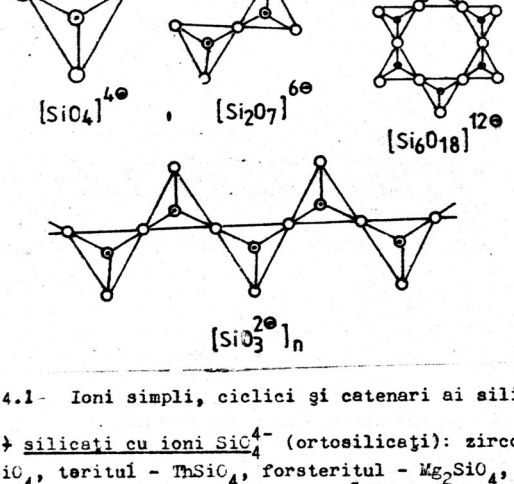


Fig.14.1 - Ioni simpli, ciclici şi catenari ai silicaţilor

a) <u>silicaţi cu ioni SiO_4^{4-}</u> (ortosilicaţi): zirconul - $ZrSiO_4$, toritul - $ThSiO_4$, forsteritul - Mg_2SiO_4, olivina $(MgFe)_2SiO_4$, topazul - $Al_2[F_2(SiO_4)]$;

b) <u>silicaţi cu ioni $Si_2O_7^{6-}$</u> (pirosilicaţi) - ionii sînt formaţi din două tetraedre SiO_4 unite printr-un vîrf: tortveitita - $Sc_2(Si_2O_7)$, hemimorfitul - $Zn_4[(OH)_2Si_2O_7] \cdot H_2O$;

c) <u>silicaţi cu ioni ciclici</u> $(SiO_3)_n^{2n-}$ - 3 - 6 tetraedre SiO_4 unite prin cîte două vîrfuri formînd un ciclu: wolastonita $Ca_3(SiO_3)_3$, smaragdul (berilul) $Al_2Be_3(SiO_3)_6$;

d) <u>silicaţi cu lanţuri macromoleculare infinite de SiO_4</u>; (silicaţi fibroşi); la rîndul lor se împart în două grupe :

- <u>silicaţi cu lanţuri simple de macroanioni</u> $(SiO_3)_n^{2n-}$ - <u>piroxeni</u> enstatita - $MgSiO_3$, spodumen -$LiAl(SiO_3)_2$, jadeita $NaAl(SiO_3)_2$;

- <u>silicaţi cu lanţuri duble infinite</u> $(Si_4O_{11})_n^{6n-}$ - <u>amfiboli</u>: asbestul - $Mg_6[(OH)_6(Si_4O_{11})] \cdot H_2O$, antofilitul - $Mg_7[(OH)_2(Si_4O_{11})_2]$;

e) <u>silicaţi stratificaţi cu macroioni bidimensionali</u>:

$(Si_2O_5)_n^{2n-}$ - un număr mare de tetraedre SiO_n se unesc prin cîte 3 vîrfuri: caolinitul - $Al_2(OH)_4(Si_2O_5)$, talcul - $Mg_3(HO)_2(Si_2O_5)_2$ mica potasică (muscovitul)- $KAl_2[(HO,F)_2(AlSi_3O_{10})]$, mica de fer- magneziu (biotita) $K(MgFe)_3[(HO,F)_2(AlSi_3O_{10})]$.

f) <u>silicaţi tridimensionali</u> în a căror reţea tetraedrele SiO_4 sînt unite prin toate colţurile; o parte din atomii de Si sînt înlocuiţi de Al şi atunci formula empirică a tetraedrelor este $(Si, Al)O_2$. Din această clasă fac parte:

- <u>feldspaţii</u> : artoclosul - $K[AlSi_3O_8]$, celsianul - $Ba(Al_2Si_2O_8)$, albitul - $Na[AlSi_3O_8]$, anortitul - $Ca(Al_2Si_2O_8)$

- <u>zeolitele</u> cu structuri foarte afînate ce permit formarea de cavităţi unite prin canale largi în care se pot adsorbi molecule de H_2O, NH_3, CO_2, SO_2, alcooli, hidrocarburi, gaze rare. In golurile din reţea sînt cazaţi ioni pozitivi (Na^+, Ca^{2+}) ce pot fi schimbaţi cu ionii unei soluţii apoase în care este cufundat zeolitul (schimbători de ioni - cationiţi). Exemple de zeolite: natrolita - $Na_2[Al_2Si_3O_{10}] \cdot 2H_2O$, heulandita - $Ca[(Al_2Si_6O_{16}] \cdot 5\ H_2O$, analcita - $Na[AlSi_2O_6] \cdot H_2O$, Chabazit $(CaNa_2)[AlSi_2O_6]_2 \cdot 6\ H_2O$;

- <u>ultramarinele</u> : ultramarin - $Na_8[(S_2)(AlSiO_4)_6]$ sodalita - $Na_8[(Cl_2)(AlSiO_4)_6]$;

<u>Domenii de utilizare ale SiO_2 şi ale silicaţilor</u>

<u>SiO_2(cuarţ)</u> se utilizează în confecţionarea prismelor, lentilelor pentru lumina ultravioletă. Sub formă de sticlă de cuarţ se utilizează la obţinerea ustensilelor de laborator; sub formă de nisip se utilizează la fabricarea cimentului, sticlei, porţelanului. Silicagelul este mult utilizat la uscarea gazelor, pentru menţinerea atmosferei uscate în interiorul diverselor aparate. Kieselgurul se foloseşte ca izolant termic, acustic, ca material filtrant.

<u>Silicaţii</u> au de asemenea, multiple întrebuinţări. Ei sînt utilizaţi la obţinerea diverselor produse ceramice (argila, caolinul, lutul pentru porţelanului, a glazurilor , emailurilor (feldspat, caolin) a

.. 14.3.5. <u>Carbura de siliciu CSi</u>

Carbura de siliciu (carborundul) a fost preparată pentru prima dată în anul 1849 de către Depretz prin reducerea SiO_2 cu cărbune, iar H. Moissan în anul 1893 l-a obţinut din elemen-

te. Azi se obţine în cuptor electric din SiO_2 şi C - la 2000°C $SiO_2 + 3C \rightleftharpoons SiC + 2CO$. Temperatura nu trebuie să depăşească 2200°C, căci carborundul se descompune, Si se volatilizează rămînînd grafitul.

Se prezintă sub formă de cristale incolore, ce cristalizează în 7 forme cristaline; una dintre ele are structură de diamant (sistemul cubic) în care o jumătate din atomi de carbon sînt înlocuiţi cu atomi de siliciu. Are p.t. 2717°C, duritate 9,5 în scara Mohs, densitatea 3,2 g/cm^3.

Din punct de vedere chimic carborundul este un compus foarte stabil. Nu este atacat de HCl, HNO_3 şi nici de apa regală. Este atacat de fluor $CSi + 4F_2 = CF_4 + SiF_4$.

Reacţionează cu Al_2O_3 la 1000-1600°C : $Al_2O_3 + 3SiC \rightleftharpoons 2Al + 3Si + 3CO$. Este atacat la topire de peroxizi şi carbonaţi alcalini: $SiC + 4Na_2O_2 = Na_2CO_3 + Na_2SiO_3 + 2Na_2O$.

Datorită temperaturii înalte de topire este folosită ca izolator la cuptoarele electrice, ca rezistenţe pentru cuptoare (silita), iar datorită durităţii mari este utilizată ca abraziv (pulbere de şlefuit, confecţionare de pietre de polizor).

14.3.6. Nitrura de siliciu - Si_3N_4-

Nitrura de siliciu se obţine prinn încălzirea siliciului în curent de azot sau prin încălzirea amestecului de SiO_2 cu cărbune în curent de azot :

$$3Si + 2N_2 = Si_3N_4 \qquad 1300\text{-}1420^\circ C$$

$$3SiO_2 + 6C + 2N_2 = Si_3N_4 + 6CO \qquad 1500^\circ C$$

Nitrura de siliciu este o pulbere albă,microcristalină,cu p.ş. = 2800°C ; nu disociază nici la 3000°C .Nu conduce curentul electric. Din punct de vedere chimic este un compus foarte puţin reactiv. Nu hidrolizează decît extrem de încet cu formare de SiO_2 şi NH_3. Oxigenul,clorul,acizii diluaţi ,soluţiile de hidroxizi nu o atacă.La topire cu oxizi, peroxizi, hidroxizi alcalini nitrura de siliciu este transformată în silicat şi se degajă NH_3, Reacţionează lent cu acidul fluorhidric :

$$Si_3N_4 + 16HF = 2(NH_4)_2[SiF_6] + SiF_4.$$

Datorită proprietăţilor refractare nitrura de siliciu este utilizată ca produs ceramic pentru lucru la temperaturi înalte.

PARTEA a III-a

CHIMIA ELEMENTELOR METALICE

1.Generalităţi

Dintre elementele cunoscute pînă în prezent,peste 80 sînt metale,care,fie că se găsesc în natură sub formă nativă sau de compuşi,fie că se obţin numai pe cale artificială,prezintă o deosebită importanţă pentru dezvoltarea celor mai noi ramuri ale tehnicii şi economiei naţionale şi mondiale.

Astăzi,este de neconceput dezvoltarea tehnicii nucleare,aerospaţiale,constructoare de maşini şi altele,fără utilizarea metalelor sub diferite forme(în stare elementară,ca aliaje sau sub formă de combinaţii)care prin proprietăţile particulare pe care le posedă îşi găsesc multiple aplicaţii.

Iată de ce,alături de studiul nemetalelor şi al combinaţiilor lor,chimia anorganică trebuie să abordeze într-o manieră cît mai sistematică studiul privind corelaţia dintre structura electronică a atomilor metalici şi a combinaţiilor lor şi proprietăţile fizice şi chimice ale acestora în scopul înţelegerii profunde a reactivităţii lor cu implicaţii teoretice şi practice dintre cele mai interesante.

1.1.Poziţia metalelor în sistemul periodic al elementelor.Structură electronică

In sistemul periodic,metalele se găsesc dispuse în majoritatea grupelor (cu excepţia grupei 0) atît în grupele principale cît şi în cele secundare.In grupele principale,I_A-VII_A,ele se află în stînga -jos sub diagonala ce uneşte elementele:B-Si-As-Te-At; tabelul 1.1.In grupele secundare (III_B...VIII-I_B-II_B) se găsesc numai metale(elemente tranziţionale).De remarcat că între metale

Tabelul 1.1
Metale din grupele principale

	I_A	II_A	III_A	IV_A	V_A	VI_A	VII_A
2	Li	Be	B	-	-	-	-
3	Na	Mg	Al	Si	-	---	-
4	K	Ca	Ga	Ge	As	-	-
5	Rb	Sr	In	Sn	Sb	Te	-
6	Cs	Ba	Tl	Pb	Bi	Po	At
7	Fr	Ra	-	-	-	--	

şi nemetale nu se poate face o demarcaţie netă.Proprietăţile fizice şi chimice ale elementelor variază treptat într_un anumit sens,în perioade şi grupe,fără salturi la limita dintre metale şi nemetale.Astfel,elementele: B,Si,Ge,As,Sb,Te,situate în apropierea limitei de separaţie metale-nemetale,prezintă atît caracter metalic cît şi nemetalic.Ele sînt semimetale.

Structura electronică a metalelor este studiată pe baza conceptelor generale care stau la baza modelului mecano-cuantic al atomilor elementelor.

Atomii metalici sînt atomi polielectronici pentru care rezolvarea ecuaţiei lui Schrodinger presupune introducerea mai multor aproximaţii.Astfel, dacă pentru atomul de hidrogen,în ecuaţia de undă sub formă operatorială, $\hat{H}\psi=E\psi$,operatorul $\hat{H}$ este redat prin expresia:

$$\hat{H} = -\frac{h^2}{8\pi^2 m_o}\Delta + \hat{V}(x,y,z) \qquad (1\text{-}1)$$

în cazul atomilor polielectronici,operatorul energiei totale $\hat{H}$. ($\hat{H}=\hat{T}+\hat{V}$)$\hat{T}$=operatorul energiei cinetice şi $\hat{V}$=operatorul energiei potenţiale) este dat de expresia :

$$\hat{H} = -\frac{h^2}{8\pi^2 m_o}\sum_{i=1}^{Z}\Delta_i - \sum_{i=1}^{Z}\frac{Ze^2}{r_i} + \sum_{i<j}^{Z}\frac{e^2}{r_{ij}} \qquad (2\text{-}1)$$

(I) (II) (III)

Se constată că H este redat prin suma a trei termeni:

-primul termen (I) reprezintă operatorul energiei cinetice cu laplaceanul Δ_i dat în coordonatele de poziţie ale electronului i;

-al doilea termen (II) reprezintă operatorul energiei potenţiale corespunzătoare forţelor de atracţie dintre nucleu şi electroni (r_i fiind distanţa dintre nucleu şi electronul i);

-al treilea termen(III) reprezintă operatorul energiei potenţiale corespunzătoare forţelor de repulsie dintre electroni(r_{ij}= distanţa dintre electronii i şi j).

In acest caz,în rezolvarea ecuaţiei lui Schrodinger se utilizează frecvent modele aproximative.Unul dintre acestea este modelul cîmpului central,conform căruia fiecare electron se mişcă independent într-un cîmp efectiv creţat de nucleu şi ceilalţi (Z-1) electroni.Potenţialul acestui cîmp, $V_{(\bar{r})}$,se datoreşte atracţiei nucleului şi efectului mediu de respingere a celorlalţi electroni.Efectul electronilor constă,în principiu,în ecranarea cîmpului pur coulombian al nucleului.Efectul este cu atît mai important cu cît distanţa de la nucleu este mai mare.Astfel, $V_{(\bar{r})}$

se comportă ca $-Ze^2/r$ lîngă nucleu dar se modifică tot mai mult pe măsură ce r creşte şi se comportă ca $-e^2/r$ în zona asimptotică.

In aproximaţia cîmpului central, ecuaţia de undă pentru atomii polielectronici are hamiltonianul:

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^{Z} H_i^{ef} \qquad (3\text{-}1)$$

unde H_i^{ef} =hamiltonianul unui singur electron aflat într-un potenţial central, dat de ecuaţia:

$$\hat{H}_i^{ef} = -\frac{h^2}{8\pi^2 m_o}\Delta_i - \frac{Ze^2}{r} + \hat{V}_{i(r)}^{ef} \qquad (4\text{-}1)$$

unde $\hat{V}_{i(\vec{r})}^{ef}$ =operatorul energiei potenţiale a respingerii celor (Z-1) electroni asupra electronului „i".

Valoarea proprie a operatorului H este dată de suma valorilor proprii ale operatorilor H_i^{ef} pentru stările individuale:

$$E = E_1 + E_2 + \ldots + E_n \qquad (5\text{-}1)$$

Se înţelege că pentru electronii din interior, apropiaţi de nucleu, efectul de ecran se manifestă tot mai puţin. Ca rezultat, pentru un electron exterior se manifestă o atracţie din partea nucleului corespunzătoare unei sarcini inferioare mărimii Z+, numită sarcină nucleară efectivă, Z_{ef}, care se calculează cu ajutorul expresiei:

$$Z_{ef} = Z - \sigma \qquad (6\text{-}1)$$

unde: σ =constanta de ecran pentru electronul corespunzător.

In aceste condiţii, atomul apare ca fiind format din electroni descrişi independent unii de alţii prin funcţii de undă monoelectronice ca şi în cazul atomului de hidrogen (aproximaţia hidrogenoidă).

Pentru calculul valorii lui σ, orbitalele atomice se grupează astfel:

(1s) (2s 2p) (3s 3p) (3d) (4s 4p) (4d 4f) $\underbrace{(5s\ 5p)}_{i}\ (5d\ldots)_{j}$

Valoarea lui σ pentru un electron dintr-o orbitală atomică este dată de suma contribuţiilor tuturor electronilor aflaţi în aceeaşi grupă cît şi din grupările de orbitale inferioare celei considerate şi anume:

- o contribuţie de 0,35 de la fiecare din electronii aflaţi în aceeaşi grupă cu electronul "i" dacă electronul considerat este p, d sau f inclusiv ns cu n≠1. Face excepţie grupul 1s la care contribuţia este 0,3 ;

- o contribuţie de 0,85 de la fiecare electron s sau p din grupa de orbitale cu numărul cuantic n-1;

- o contribuţie de 1,0 pentru fiecare electron d sau f din orbitalele cu numărul cuantic principal inferior lui n, $n-1$, $n-2$ etc.

Aşadar, în aproximaţia hidrogenoidă, atomii polielectronici apar cu electronii descrişi independent unii de alţii prin funcţii de undă monoelectronice numite <u>orbitale atomice de tip hidrogenoid</u>. Seria acestor orbitale este următoarea:

1s, 2s 2p 3s 3p (4s, 3d), 4p (5s, 4d), 5p (6s, 4f, 5d), 6p (7s, 5f, 6d) etc.

Orbitalele atomice trecute în paranteză se confundă practic ca energie şi ordinea lor poate varia de la un atom la altul.

In timp ce la atomii hidrogenoizi, energia electronului depinde numai de valoarea lui n - orbitalele cu acelaşi n: ns, np, nd etc. având energii egale, le atomii polielectronici, din cauza ecranării şi penetraţiei orbitalelor, energia acestora depinde şi de numărul cuantic secundar "l"; fig.1.1.

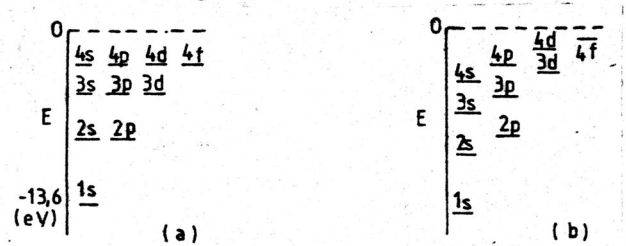


Fig.1.1

Energia orbitalelor la atomi: hidrogenoizi (a) şi polielectr. (b)

Penetraţia diferită a orbitalelor (s > p > d ; practic, orbitalele d nu penetrează) schimbă ordinea energiei acestora din atomii hidrogenoizi, după cum urmează:

1s 2s 2p 3s 3p 4s 3d 4p 5s 4d 5p 6s 5d....
E

Astfel, orbitalele ns, np, nd etc. au energii diferite, tot mai mari. In schimb, orbitalele cu aceeaşi valoare a lui l, np_x, np_y, np_z etc. au aceeaşi energie cu excepţia unor efecte slabe care se neglijează într-o primă aproximaţie.

Energia orbitalelor atomice variază în funcţie de Z şi anume:

- pe măsură ce Z creşte, orbitalele au energii tot mai coborîte ca urmare a atracţiei tot mai puternice din partea sarcinii pozitive mai mari a nucleului ;
- energia diferitelor tipuri de orbitale nu scade în aceeaşi

măsură cu creşterea lui Z din cauza penetraţiei lor diferite. Astfel,orbitalele s şi p ,care penetrează cel mai mult,prezintă o scădere a energiei mai apropiată de o paralelă la axa Z decît orbitalele d sau f care nu penetrează;

- la elementele cu numere atomice mici,pînă la Z=20,orbitalele 3d au o energie mai mare decît orbitala 4s.Pe măsură ce orbitalele 3d se ocupă cu electroni,eventual penetrează,scade şi energia lor care devine tot mai mică decît cea a orbitalei 4s.Fenomenul se repetă şi la orbitalele 4d,5d,4f etc.

- în general,la atomii elementelor cu Z mare,orbitalele cu acelaşi n tind să se apropie din punct de vedere energetic.

Toate tendinţele sus-menţionate sînt redate în fig.1.2

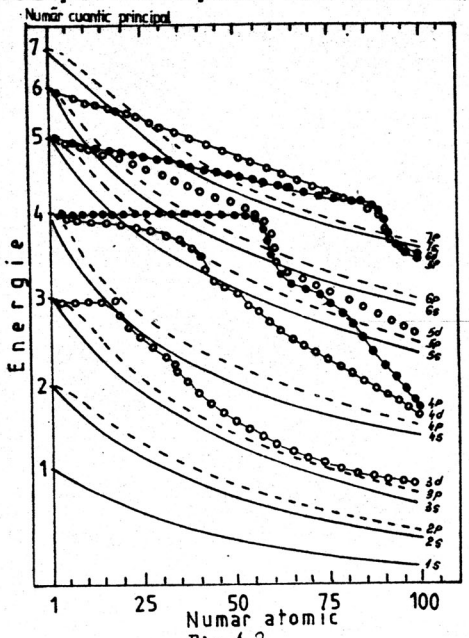


Fig.1.2.
Energia relativă a orbitalelor atomice în funcţie de Z ,în seria elementelor chimice

Diferitele stări energetice(seria de orbitale atomice) ale atomilor sînt determinate de numerele cuantice n ,l şi m_l,ale

căror semnificaţii au fost precizate în partea generală a cursului de chimie anorganică. Ocuparea orbitalelor atomice cu electroni se realizează în conformitate cu :

- principiul stabilităţii (orbitalele se ocupă cu electroni în ordinea crescîndă a energiei lor);
- regula lui Hund (regula multiplicităţii maxime);
- principiul lui Pauli (principiul excluziunii) conform căruia o orbitală atomică poate fi ocupată de maximum 2 electroni care se deosebesc prin numărul cuantic de spin: $m_s = \pm 1/2$.

La o analiză mai profundă a configuraţiilor electronice ale atomilor polielectronici (deci şi a atomilor metalici) în stare fundamentală, se observă unele abateri privind ordinea de dispunere a electronilor pe diferite niveluri energetice succesive, ceea ce arată în plus de stabilitate la unele configuraţii electronice. Astfel, configuraţiile cu orbitalele d sau f complet ocupate, d^{10} şi f^{14}, sînt mai stabile decît cele în curs de ocupare. Ele tind să se realizeze mai înainte decît normal, prin includerea unor electroni din orbitalele periferice. Asemenea fenomene au loc la atomii metalelor din grupele secundare. De exemplu, la Cu (grupa a I_B) configuraţia electronică periferică cu $...3d^{10}4s^1$ este mai stabilă decît cea cu $...3d^9 4s^2$, care ar rezulta prin plasarea unui electron suplimentar în structura Ni (grupa a VIII, cu $...3d^8 4s^2$) după regulile cunoscute.

Există şi alte modalităţi de stabilizare a configuraţiilor electronice. Astfel, paladiul (Pd, din grupa a VIII-B) are configuraţia periferică stabilă $...4d^{10}5s^0$ şi nu pe cea $...4d^8 5s^2$ în raport cu configuraţia Ni. În schimb la Pt se realizează configuraţia $...5d^9 6s^1$.

În mod asemănător, configuraţiile electronice cu orbitalele d sau f semiocupate, d^5 şi f^7, manifestă un plus de stabilitate. De exemplu, la Cr (crom, grupa VI_B) configuraţia electronică periferică $...3d^5 4s^1$ este mai stabilă decît $...3d^4 4s^2$.

O serie de abateri se observă şi în realizarea structurilor electronice periferice la elementele metalice în care orbitala în curs de ocupare este de tip f (lantanide şi actinide)

1.2.Clasificarea metalelor

Metalele se clasifică după mai multe criterii.

O primă clasificare se face după natura orbitalei în curs de ocupare.Se disting astfel metalele din blocurile s,p,d şi f ,după cum electronul distinctiv (ultimul electron) este situat într-o orbitală s,p,d sau f.

In cadrul clasificării metalelor pe blocuri,o primă categorie se caracterizează prin aceea că în structura lor electronică electronul distinctiv se află situat pe o orbitală exterioară s sau p.Metalele din <u>blocul s</u> se găsesc în grupele I_A-II_A,după cum urmează:

I_A:Li,Na,K,Rb,Cs,Fr -cu structura periferică:ns^1 ;

II_A:Be,Mg,Ca,Sr,Ba,Ra -cu structura periferică:ns^2

Metalele din <u>blocul p</u> se găsesc în grupele principale III_A ...VII_A:

III_A:A l,Ga,In,Tl (ns^2np^1) ;IV_A:Ge,Sn,Pb (ns^2np^2);

V_A: Bi (ns^2np^3); VI_A: Po (ns^2np^4) ; VII_A:At (ns^2np^5).

Cea de a doua categorie de metale se caracterizează prin aceea că electronul distinctiv este situat într-o orbitală interioară de tip d sau f,avînd configuraţiile ideale ale învelişului electronic exterior de forma $(n-1)d^{1-10}ns^2$,cu n=4,5,6,7 respectiv $(n-2)f^{1-14}(n-1)d^1ns^2$,cu n=6,7. Această categorie cuprinde aşa-numitele <u>elemente tranzitionale de tip d</u> şi de <u>tip f</u> (elemente de tranziţie internă) ce formează <u>blocurile d</u> respectiv <u>f</u>.

Elementele tranziţionale d alcătuiesc trei serii a cîte 10 elemente şi începutul unei a patra serii (incomplete) şi se află plasate în grupele secundare III_B.....VIII-I_B-II_B :

Seria a I-a:Sc,Ti,V,Cr,Mn,Fe,Co,Ni,Cu,Zn ($3d^{1-10}4s^2$);

Seria a II-a Y ,Zr,Nb,Mo,Tc,Ru,Rh,Pd,Ag,Cd($4d^{1-10}5s^2$);

Seria a III-a:La,Hf,Ta,W,Re,Os,Ir,Pt,Au,Hg ($5d^{1-10}6s^2$);

Seria a IV -a:Ac,Ku,Hn....($6d^{1-3}\cdots 7s^2$).

Elementele metalice de tranziţie internă -blocul f,formează două serii a 14 elemente fiecare care se găsesc în grupa III_B perioadele 6 respectiv 7,urmînd lantanul, $_{57}La$,respectiv actiniul, $_{89}Ac$,după cum urmează:

Seria lantanidelor:Ce,Pr,Nd,Pm,Sm,Eu,Gd,Tb,Dy,Ho,Er,Tm, Yb,Lu ($4f^{1-14}5d^16s^2$);

Seria actinidelor :Th,Pa,U,Np,Pu,Am,Cm,Bk,Cf,Es,Fm,Md, No,Lw ($5f^{1-14}6d^17s^2$).

Conform celei de a doua clasificări, dată de C.S.G.Phillips şi R.C.P.Williams, metalele se împart în patru categorii; tab.12

Tabelul 12.
Clasificarea metalelor după C.S.G.Phillips şi R.C.P.Williams

Metale pretranziţionale			Metale tranziţionale									Metale de clasă B			
Li	Be	–													
Na	Mg	Al													
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge		
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn		
Cs	Ba	*La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po
Fr	Ra	**Ac	Ku	Hn											

*Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu – Lantanide

**Th, Pa, U, Np, Pu, Am, Cm, Bk, Cf, Es, Fm, Md, No, Lw – Actinide

a. Metalele pretranziţionale sînt situate în grupele I-A şi II-A (blocul s); acestora li se alătură Al, Sc şi Y care se caracterizează prin aceea că pot pierde relativ uşor electronii de valenţă, formînd ioni cu structura electronică a gazelor rare.

b. Metalele tranziţionale conţin substraturi interioare (n-1)d, incomplet ocupate cu electroni, a căror tendinţă de a participa la formarea legăturilor chimice creşte de la prima serie de tranziţie către a 2-a şi a 3-a serie.

c. Lantanidele şi actinidele se remarcă prin existenţa substratului (n-2)f care se manifestă destul de inert la primele (pentru stări de oxidare superioare faţă de +III) dar care devin mult mai disponibile pentru participarea la formarea legăturilor chimice în cazul actinidelor.

d. Majoritatea metalelor de clasă B se caracterizează prin existenţa unui subnivel d complet ocupat cu electroni, care cu excepţia Cu, Ag şi Au nu participă la formarea legăturilor chimice.

1.3. Electronegativitatea metalelor

Metalele se diferenţiază de nemetale prin valorile mici ale electronegativităţilor (X) atomilor lor. Acest parametru se exprimă în diferite scări.

Astfel, în scara Mulliken, electronegativitatea este dată de expresia:

$$X = \frac{I+A}{2} \qquad (7-1)$$

unde: I=potenţialul de ionizare al atomului;
A=afinitatea pentru electron.

Utilizarea acestei scări este destul de limitată din cauza dificultăţilor ce apar în determinarea afinităţii pentru electroni a atomilor metalici.

Mult mai folosită este scara Pauling care se bazează pe măsurători de entalpii de legătură. În această scară, cu $X_{Li}=1$, electronegativitatea elementelor determinată după Mulliken, cu ajutorul relaţiei (7-1) este convertită în scara Pauling (X_p) prin intermediul relaţiei:

$$X_M \cdot \frac{1}{3,15} = X_p \cdot \frac{I+A}{6,3} \qquad (8\text{-}1)$$

unde: X_M=valoarea electronegativităţii după Mulliken.
În raport cu electronegativitatea atomului de hidrogen, $X_H=2,1$, metalele au electronegativităţi mai mici decît 2,1 iar nemetalele au $X>2,1$. Metalele cele mai slab electronegative sînt cele din blocul s (alcaline şi alcalino-pămîntoase) cu $X \simeq 1$.

În cea de a treia scară, dată de Allred-Rochow (1958) electronegativitatea este redată prin forţa de atracţie F dintre nucleu şi un electron aflat la distanţa razei covalente r:

$$F = \frac{Z_{ef} \cdot e^2}{r^2} \qquad (9\text{-}1)$$

unde: Z_{ef}=sarcina efectivă a nucleului modificată prin ecranarea produsă de electronii straturilor interioare: $Z_{ef}=Z-\sigma$.
Relaţia (9-1) permite convertirea în valori ale electronegativităţilor în scara Pauling folosind relaţia:

$$X_p = 0,359 \frac{Z_{ef}}{r^2} + 0,744 \qquad (10\text{-}1)$$

Valoarea lui σ se calculează după regulile lui Slater, făcînd suma contribuţiilor, la ecranarea totală, a electronilor din nivelurile cu numărul cuantic principal n (coeficient 0,35), n-1 (coeficient 0,85), n-2 şi celelalte nivele interioare (coef. 1). De exemplu, în cazul plumbului vom avea: Z = 82; r=1,538 Å;

$\underbrace{1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14}}_{(n-2),(n-3),..} \underbrace{5s^2 5p^6 5d^{10}}_{(n-1)} \underbrace{6s^2 6p^2}_{(n)}$

1 — 0,85 — 0,35

$$Z_{ef} = 82 - (60.1) + (18.0,85) + (4.0,35) = 5,3$$

Deci: $X_{Pb} = \frac{0,359.5,3}{(1,538)^2}$; $X_{Pb} = 1,55$.

Cîteva valori(intervale) ale electronegativităţilor X, în scara Allred-Rochow ,pentru metale,sînt date în tabelul 3.

Tabelul 3
Valorile X pentru metale

Grupa	Valori(intervale ale X)
I-A	0,97 - 0,86
II-A	1,47 - 0,97
III-A	1,46 - 1,44
IV-A	2,02 - 1,55
V-A(Bi)	1,67
VI-A(Po)	1,76
VII-A(At)	1,96
Metale tranziţionale	1,70 - 1,20
Lantanide	1,10 - 1,00

2.STAREA METALICA.PROPRIETATILE MECANICE SI FIZICE ALE METALELOR

In stare solidă,cristalizată, metalele prezintă o serie de proprietăţi mecanice şi fizice caracteristice,prin care se deosebesc de nemetale sau alte substanţe.Astfel,metalele sînt plastice (maleabile şi ductile),sînt bune conducătoare de căldură şi electricitate,au putere mare de absorbţie a luminii etc.Aceste proprietăţi nu se datoresc naturii elementului considerat separat ci aranjamentului particulelor materiale într-o reţea tridimensională.De exemplu,pentru staniu,care are două modificaţii alotropice,se constată că numai forma albă prezintă proprietăţi metalice.

Aşadar,proprietăţile fizice şi mecanice ale metalelor sînt corelate cu o anumită stare,denumită stare metalică care corespunde unei structuri reticulare particulare.

2,1.Structura cristalină a metalelor.Retele metalice

Se ştie că,pentru starea solidă,cristalul joacă acelaşi rol ca şi modelul de gaz perfect pentru starea gazoasă.

Cristalul este constituit dintr-un aranjament periodic tridimensional al atomilor,ionilor sau moleculelor ce compun materia în stare solidă cristalizată.

Cristalul,ca element structural de bază al stării solide cristalizate,reprezintă un aranjament geometric regulat cu o si-

metrie mai mare sau mai mică ce depinde de prezenţa unor elemente de simetrie ca:centru,plane,axe.

Descrierea unui cristal se face utilizînd un sistem de coordonate rectangulare x,y,z avînd originea în punctul zero (0) de unde pleacă axele cristalului în diferite direcţii impuse de geometria cristalului.Paralelipipedul din fig.2.1,caracterizat prin cei trei parametri, a_1, a_2, a_3 şi prin cele trei unghiuri α, β şi γ, în care putem regăsi un anumit număr de elemente de simetrie,poartă numele de <u>celulă elementară</u>.Prin mişcări de translaţie,după direcţiile x,y şi z,ale celulei elementare se obţine reţeaua cristalină tridimensională.O <u>reţea spaţială directă</u>, R_n,se defineşte ca fiind mulţimea de puncte discrete din spaţiu determinate de vectorul $\vec{R}_n$:

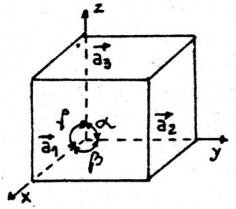


Fig.2.1.
Celulă elementară

$$\vec{R}_n = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3 \qquad (2\text{-}1)$$

unde:n_1, n_2, n_3 sînt numere întregi ce pot lua valorile:$0, \pm1, \pm2 \ldots$,iar $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ sînt cei trei vectori necoplanari ,numiţi <u>vectori fundamentali de translaţie</u>.

Punctele definite de relaţia (2-1) se numesc <u>nodurile reţelei</u>. Plasînd în fiecare nod al reţelei o particulă materială (atom ,ion sau moleculă)atribuim reţelei o <u>bază</u>,obţinînd astfel cristalul ideal.In acest fel se poate defini relaţia :

Reţea spaţială + Bază = Structură cristalină

Mărimile vectorilor $/a_1/, /a_2/, /a_3/$ se numesc <u>constantele reţelei</u> pe direcţiile respective.In mărime absolută,aceşti vectori pot fi egali între ei sau diferiţi.De asemenea,unghiurile dintre ei (α, β, γ)pot fi egale sau diferite atît unul faţă de altul cît şi de 90°.

Considerînd toate combinaţiile posibile de egalităţi şi inegalităţi ale mărimilor vectorilor de translaţie şi ale unghiurilor dintre ei,rezultă 14 tipuri de reţele cristaline spaţiale (reţele de tip Bravais) grupate în 7 sisteme cristaline:cubic, pătratic (tetragonal),hexagonal,romboedric (trigonal),rombic (ortorombic),monoclinic (clinorombic) şi triclinic.

Simetria de translaţie impune existenţa unor <u>direcţii şi plane cristalografice</u>.

<u>O direcţie cristalină</u> este determinată de dreapta ce con-

ţine cel puţin două noduri ale reţelei,în timp ce planul cristalografic este planul determinat de cel puţin trei noduri ale reţelei.Deoarece direcţiile şi planele cristalografice se deosebesc între ele prin orientare,prin densitatea nodurilor etc,se folosesc notaţii care definesc precis diferitele drepte şi plane dintr-o reţea cristalină.

Direcţia unei drepte dintr-o reţea spaţială se notează cu trei cifre,numite indici,scrise în paranteză dreaptă sub forma: $[u_1u_2u_3]$.Pentru a determina indicii unei drepte se trasează prin origine şi printr-un punct de coordonate u_1,u_2,u_3 , o paralelă la dreapta dată.Cifrele u_1,u_2,u_3 reprezintă atît indicii dreptei dusă prin origine cît şi ai oricărei paralele dusă la ea,deci şi a dreptei date.Indicii pot fi fracţionari sau întregi (mai utilizaţi) pozitivi sau negativi.

Astfel,pentru un cristal din sistemul cubic-fig.2.2.direcţi-

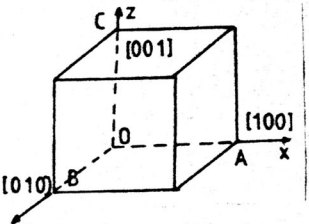


Fig.2.2.
Indicii direcţiilor cristaline

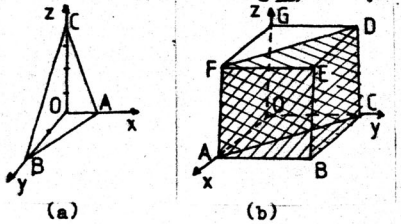


Fig.2.3.
Plane cristalografice care unesc :3 noduri(a);4 noduri(b)

ile paralele cu axa OX vor avea indicii $[100]$ deoarece OX trece prin punctul A de coordonate 100.Aceste direcţii se pot nota şi $[200]$, $[300]$ etc.,dar se preferă prima notaţie.In mod asemănător, dreptele paralele cu OY şi OZ se vor nota $[010]$,respectiv $[001]$.

Notarea planelor cristalografice se face după sistemul introdus de către cristalograful Miller,cu ajutorul „indicilor Miller".In acest sistem,un plan se notează cu trei indici h,k,l, scrişi în paranteză mică astfel: (hkl).Indicii Miller reprezintă mărimile inverse ale segmentelor intersectate de plan pe axele de coordonate -segmente măsurate în unităţi ale parametrilor de reţea: n_1a_1 , n_2a_2 ,n_3a_3 .

Astfel, dacă planul ABC,din fig.2.3.a. determină pe cele trei axe segmentele OA,OB şi OC,vom avea:

$$h = \frac{1}{OA} = \frac{1}{n_1 a_1}; k = \frac{1}{OB} = \frac{1}{n_2 a_2}; l = \frac{1}{OC} = \frac{1}{n_3 a_3}$$

Deci pentru planul ABC, indicii Miller vor fi : $h = \frac{1}{a_1}$; $k = \frac{1}{2a_2}$; $l = \frac{1}{4a_3}$, care se pot exprima în funcţie de "a", luat ca unitate, sub forma $(1\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{4})$, deoarece $a_1 = a_2 = a_3$. In locul acestora se folosesc însă numere întregi, obţinute prin înmulţirea celor dintîi cu 4, adică : $4, \frac{4}{2}, \frac{4}{4}$ şi deci indicii Miller pentru planul considerat vor fi : ABC ≡ (421). Pentru o reţea cubică, reprezentată prin celula elementară din fig. 2.3.b. diferitele plane vor avea indicii următori : ABEF ≡ (100); BCDE ≡ (010); ACDF ≡ (110) etc.

Intr-o serie de probleme ale fizicii corpului solid, reţelele cristaline se reprezintă într-un spaţiu reciproc (invers), care spre deosebire de spaţiul real, care are dimensiunea L, are ca dimensiune L^{-1} . In spaţiul reciproc, fiecare plan cristalografic din reţeaua directă va fi reprezentat printr-un nod.

Reţeaua reciprocă este descrisă de vectorul $\vec{K}_g$ dat de relaţia:

$$\vec{K}_g = g_1\vec{b}_1 + g_2\vec{b}_2 + g_3\vec{b}_3 = \sum_{j=1}^{3} g_j\vec{b}_j \qquad (2\text{-}2)$$

unde g_j şi $\vec{b}_j$ au aceeaşi semnificaţie ca în reţeaua directă.

Reţele metalice

In reţeaua cristalină a metalelor, nodurile reticulare sînt ocupate de ioni metalici, iar printre noduri se găsesc electroni delocalizaţi. Legătura care se stabileşte între particulele din nodurile reţelei prin electroni delocalizaţi se numeşte legătură metalică; ea nu este orientată în spaţiu.

Analizînd influenţa factorilor care determină tipul reţelei cristaline, în cazul metalelor constatăm, în primul rînd, că particulele din noduri - ionii metalici, sînt identice, avînd aceleaşi dimensiuni şi aceeaşi sarcină electrică. Cu alte cuvinte, raportul razelor particuleler (analog raportului r_+/r_- din reţelele ionice) este 1:1. Pe de altă parte, legătura chimică care se stabileşte între astfel de particule - legătura metalică, nu este dirijată în spaţiu. Forţele de coeziune din cristalul metalic se manifestă uniform în toate direcţiile ceea ce duce la distribuţii spaţiale simetrice. Datorită acestor particularităţi, metalele adoptă structuri care corespund celor mai compacte aranjări

ale unor sfere cu aceleaşi dimensiuni ce conferă edificiului cristalin stabilitate maximă.Numărul de coordinare (n.c.)al acestor structuri variază între 6 şi 12.

In adevăr,majoritatea metalelor prezintă una din următoarele structuri compacte:

a.reţea cubică centrată intern (c.c.i.);
b.reţea cubică centrată pe feţe (c.c.f.);
c.reţea hexagonal-compactă (h.c.)

Caracteristicile celulei elementare

O celulă elementară este caracterizată prin :

-forma poliedrului (cub,prismă pătratică etc.);
-vectorii fundamentali de translaţie : $\vec{a}_1$, $\vec{a}_2$, $\vec{a}_3$;
-constantele reţelei : $/a_1/,/a_2/,/a_3/$;
-volumul celulei elementare : $V_{CE} = /a_1/./a_2/./a_3/$;
-unghiurile dintre vectori : α, β, γ ;
-numărul de coordinare,n.c.,definit ca numărul total de particule ce se găsesc la aceeaşi distanţă faţă de o particulă considerată ca referinţă;
-numărul de particule din celula elementară, Np/CE ;
-compactitatea, η ,dată de raportul dintre volumul real ocupat de particulele dintr-o celulă elementară şi volumul total al celulei elementare.

Reţea cubică-primitivă

In celula elementară a acestei reţele,ionii metalici ocupă vîrfurile unui cub;fig 2.4. Pentru acest tip de reţea,vom avea:

$/a_1/=/a_2/=/a_3/;\alpha=\beta=\gamma=90^\circ;V_{CE}=a^3;$ n.c.=6.

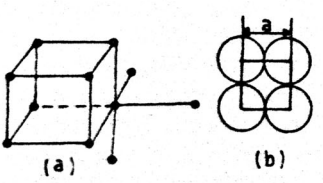


Fig. 2.4.
Reţea cubică primitivă;a.celulă elementară;b.relaţii geometrice

Pentru calculul numărului de particule din celula elementară se utilizează relaţia generală :

$$Np/CE = N_1 + \frac{N_c}{8} + \frac{N_f}{2} \qquad (2-3)$$

In acord cu această relaţie,particula situată în interiorul (centrul) poliedrului (N_1) aparţine numai celulei considerate;particula care se găseşte într-un colţ aparţine în acelaşi timp la 8 asemenea poliedre , iar cea situată pe o faţă aparţine ,în acelaşi timp, la două a-

semenea poliedre.

Pentru reţeaua cubică-primitivă, vom avea: $N_p/CE = 0 + \frac{8}{8} + 0 = 1$. Compactitatea se va calcula ţinînd cont şi de relaţiile geometrice ale cubului, adică dacă a=d(diametrul particulei) atunci r=a/2 şi volumul unei particule (sferice) este $V_p = 4\pi r^3/3 = \pi a^3/6$, şi prin urmare $\eta = V_p/V_{CE} = \pi a^3/6a^3 = 0,52$. In această reţea, caracterizată de o compactitate redusă, cristalizează un număr mic de metale (α-poloniu, staniu-cenuşiu, germaniu)

Reţea cubică -centrată intern (c.c.i.)

In reţeaua c.c.i. vom găsi suplimentar, faţă de cea c.p., un ion în centru cubului; fig.2.5. In acest caz, vom avea: $/a_1/ = /a_2/ = /a_3/$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$; $V_{CE} = a^3$; n.c.=8; Np/CE=2.

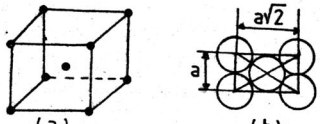


Fig.2.5.
Reţea cubică centrată intern:
a.celulă elementară; b.relaţii geometrice

Din relaţiile geometrice ($d = a\sqrt{3}/2$ şi $r = a\sqrt{3}/4$) obţinem $\eta = 2.4\ r^3/3a^3 = 0,68$. Compactitatea acestei reţele este superioară celei c.p., în acord cu numărul de coordinare. Aceasta prezintă consecinţe asupra unor proprietăţi mecanice şi fizice ale metalelor. Reţeaua c.c.i. este caracteristică metalelor: Li, Na, K, Rb, Cs, Ba, Pb, β-Ti, β-Zr, Y, Nb, Ta, α-Cr, α-Mo, α-W.

Reţea cubică centrată pe feţe (c.c.f.)

In această reţea ionii metalici ocupă cele 8 colţuri şi mijlocul fiecărei feţe a cubului; fig.2.6. Pentru reţeaua c.c.f. vom avea: $/a_1/ = /a_2/ = /a_3/$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$; n.c. =12; $V_{CE} = a^3$; d=a/2 iar $r = a\sqrt{2}/4$. Deci numărul de particule din celula elementară va fi: Np/CE=0+ 8/8+6/2 =4, iar compactitatea va fi: $\eta = 4.4\ a^3/3a^3$; $\eta = 0,74$.

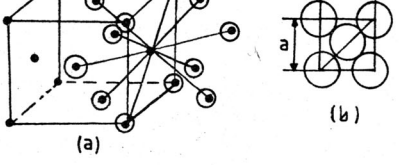


Fig.2.6.
Reţea cubică centrată pe feţe:
a.celulă elementară; b.relaţii geometrice.

Printre metalele care cristalizează în această reţea notăm: α-Sr, Al, Sn, β-Cr, β-Sc, β-Fe, Co, Ni, Rh, Pd, Ir, Pt, Cu, Ag, Au. Datorită numărului

mare de elemente de simetrie ale reţelei,aceste metale prezintă multiple posibilităţi de deformare plastică şi de glisare a planelor cristaline.

In general ,există o corelaţie între compactitate,număr de coordinare şi unele proprietăţi mecanice şi fizice ale metalelor. Astfel,metalele cu volume atomice mici prezintă valori mari ale n.c. şi η şi în consecinţă densităţi, durităţi şi puncte de topire şi de fierbere ridicate.Este cazul metalelor tranziţionale grele.Din contra ,metalele cu volume atomice mari (I-A,II-A şi o serie de metale din blocul p) au valori ale n.c. şi η coborîte şi în consecinţă,duritate ,densitate ,punct de topire şi de fierbere coborîte..

In realitate,multe metale prezintă fenomenul de alotropie cristalină,cu proprietăţi fizice şi mecanice diferite.Formele alotropice se notează cu literele greceşti $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ etc.,atribuite în ordinea creşterii temperaturii.Forţa motrice a transformărilor alotropice este diferenţa dintre energiilor libere ale formelor alotropice:forma alotropică stabilă este aceea care prezintă energia liberă minimă.De exemplu,staniul prezintă două forme alotropice: forma α-Sn,stabilă pînă la 18°C şi forma β-Sn(metalică) stabilă peste 18°C.Uneori se surprind şi forme metastabile,ca în cazul fierului:

$$\underset{(0^0\text{-}912^0C)}{\underset{\text{c.c.i.}}{\alpha\text{-Fe}}} \longrightarrow \underset{(770\text{-}912^0C)}{\underset{\text{Formă metastabilă}}{\beta\text{-Fe}}} \longrightarrow \underset{(912\text{-}1394^0C)}{\underset{\text{c.c.f.}}{\gamma\text{-Fe}}}$$

2.2.Teorii ale legăturii metalice

Studiul metalelor a constituit baza tecretică pentru fundamentarea teoriei stării solide.Fenomenul care are reţinut în mod special atenţia teoreticienilor stării solide a fost conductibilitatea electrică a metalelor prin care acestea se diferenţiază net de alte elemente (nemetale) sau compuşi chimici.

Este evident că solidul conductor şi substanţele cu caracter izolator nu pot fi descrişi pe baza aceluiaşi model.De aceea,o primă condiţie care se impune modalităţii de descriere a stării solide metalice este aceea ca teoriile stării solide a metalelor să permită explicarea conductibilităţii electrice a acestor meteriale.

Un metal,considerat ca sistem de particule,este format din două subsisteme:subsistemul ionic sau reţeaua cristalină şi sub-

sistemul electronic.Subsistemul ionic este caracterizat cu ajutorul modelului de reţea metalică,descris în cap.2.1.Subsistemul electronic,format din electronii nivelelor exterioare ale atomilor constituienţi,care la formarea agregatului policristalin sînt colectivizaţi la nivelul întregului cristal,prezintă anumite particularităţi cu implicaţii deosebite asupra proprietăţilor fizice ale metalelor.

Studiul mişcării electronilor din subsistemul electronic se realizează pe baza a două teorii (modele):

a.Teoria electronilor liberi;

b.Teoria benzilor(zonelor) de energie.

2.2.1.Teoria electronilor liberi

Teoria electronilor liberi a fost dezvoltată sub formă clasică de către P.Drude (1900) şi H.Lorentz (1905).Ulterior ,ea a fost tratată în termenii mecanicii cuantice de către Sommerfeld (1928).

Teoria clasică a electronilor liberi

In teoria clasică a electronilor liberi se consideră că ionii metalici rezultaţi din atomi,prin cedare de electroni,formează sîmburii atomici şi se dispun într-o reţea compactă,iar electronii de conducţie se mişcă liber,asemănător unor molecule de gaz ideal într-un spaţiu închis.Teoria neglijează,însă,forţele de natură electrostatică ce se stabilesc între ionii metalici şi electronii de conducţie ce asigură stabilitatea edificiului.Aşadar,în cristalul metalic electronii se pot mişca liber fără să-şi modifice energia lor,se ciocnesc accidental cu ionii reţelei şi au viteze determinate,la o temperatură dată,în acord cu legea de distribuţie Maxwell-Boltzmann.

Astfel,energia medie a unui electron este dată de relaţia clasică:

$$\bar{E}_c = \frac{3}{2} K_B.T \qquad (2-4)$$

iar viteza medie a unui electronului este :

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{3K_B.T}{m_o}} \qquad (\bar{v} \simeq 10^5 m/s) \qquad (2-5)$$

unde: K_B=constanta lui Boltzmann ; T=temperatura absolută, m_o= masa electronului.

Gazului de electroni i se poate aplica,aşadar,legile mecanicii clasice,inclusiv teoria cinetică a gazelor.In acest caz, presiunea gazului de electroni va fi:

$$P = \frac{2}{3} \frac{\bar{E}_{tot.}}{V} = \frac{N.K_B.T}{V} \qquad (2-6)$$

unde: $\bar{E}_{tot}$=energia cinetică totală a celor N electroni şi
V =volumul cristalului.

De exemplu,pentru un Kmol de metal monovalent,N=6,023.10^{23} şi deci P=RT/V;pentru cupru,cu V =7,1.10^{-3} m^3 la t=23°C, se obţine:

$$P = \frac{8.316.300}{7,1.10^{-3}} = 3,5 \text{ N/m2}$$

Pe baza acestui model au fost explicate unele proprietăţi fizice ale metalelor cum ar fi:consuctibilitatea electrică şi variaţia ei cu temperatura,legea Wiedemann-Frantz .Astfel, conductibilitatea electrică (σ) a unui metal se explică prin existenţa unui număr foarte mare de electroni liberi numiţi electroni de conducţie,care la aplicarea unui cîmp electric exterior sînt accelaraţi în direcţia cîmpului cu o viteză medie "u".Această conductibilitate scade cu temperatura conform relaţiei:

$$\sigma = \frac{N.l.e^2}{2.m.u} \qquad (2\text{-}7)$$

unde : N=numărul electronilor de conducţie din unitatea de volum; l=parcursul liber mijlociu al electronilor;e=sarcina electronului;m=masa;u=viteza medie a electronilor.

La creşterea temperaturii se micşorează valoarea lui "l" şi în consecinţă σ scade.

In schimb,teoria electronilor liberi nu poate explica alte proprietăţi ca :magnetismul metalelor, culoarea sau contribuţia redusă a electronilor liberi la valoarea totală a capacităţii calorifice a metalelor.Din acest punct de vedere,teoria electronilor liberi este limitată datorită faptului că gazului electronic nu i se poate aplica statistica clasică ci statistica Fermi-Dirac.

Teoria mecanic-cuantică a electronilor liberi. Modelul Sommerfeld

Eşecul teoriei clasice a electronilor liberi se datoreşte faptului că n-a ţinut cont de natura ondulatorie a electronului. In acest sens,teoria mecanic-cuantică a electronilor liberi completează modelul clasic prin introducerea a două postulate suplimentare :

-prezenţa ionilor metalici în reţeaua cristalină generează un potenţial ;

-starea electronilor este descrisă cu ajutorul mecanicii cuantice.

In această aproximaţie (teorie),se ţine cont deci de prezenţa ionilor pozitivi care creiază un potenţial iar electronii se

comportă ca niște particule într-o groapă (boxă) de potențial ; fig.2.7.

In sistem unidimensional, în interiorul metalului energia potențială este constantă și egală cu 0 dar aceasta variază brusc luînd valori mari la suprafața metalului (V≃ 10 eV). Energia cinetică a electronilor este mult mai mică decît 10 eV, astfel că în mod normal ei nu pot părăsi suprafața metalului unde apare bariera de potențial.

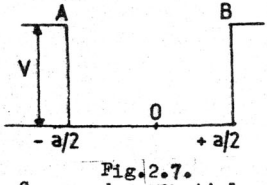


Fig.2.7.
Groapa de potențial în sistem unidimensional; lungimea gropii (L) este egală cu constanta rețelei (a).

Utilitatea acestui model este maximă în cazul metalelor din blocul s la care electronii de conducție se comportă asemănător electronilor liberi.

Gazul de electroni din groapa de potențial se discută în termenii teoriei cuantice, pe baza undelor asociate electronilor de conducție, ținînd cont de principiul lui Pauli.

Starea electronilor din groapa de potențial este descrisă, așadar, de funcția de undă $\psi_n(x)$, care se supune ecuației de undă (sub formă operatorială):

$$\hat{H}\psi = E\psi \qquad (2-8)$$

Rezolvarea acestei ecuații în vederea obținerii funcțiilor proprii, ψ_n, și a valorilor proprii ale energiei, E_n, implică introducerea unor condiții și anume ca funcția de undă să se anuleze la marginea gropii de potențial, adică $\psi_{n(0)} = 0$; $\psi_{n(L)} = 0$, deoarece electronul nu poate părăsi groapa de potențial. Aceste condițiisînt satisfăcute dacă funcția de undă este sinusoidală cu un număr întreg "n" de jumătăți de lungime de undă între 0 și L, adică:

$$\psi_n = A.\sin\left(\frac{2\pi}{\lambda_n}x\right) \quad ,\text{cu } L = \frac{1}{2}n\lambda_n \qquad (2-9)$$

unde: A=amplitudinea undei (o constantă),

Funcția proprie ψ_n descrisă de relația (2-9) poartă numele de funcție (undă) Sommerfeld.

Calculul valorilor proprii (ale energiei E_n) se bazează pe faptul că operatorul energiei totale este de forma: $\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$, unde $\hat{T}$ = operatorul energiei cinetice iar $\hat{V}$ = operatorul energiei potențiale. Cum V = 0 rezultă că $\hat{H} = \hat{T}$. Utilizînd expresia clasică

a energiei cinetice, $T = mv^2/2$ şi bazaţi pe operaţiile impuse de $\hat{H}$ şi $\hat{T}$ (derivate parţiale de ordinul I şi II ale ψ_n în funcţie de x) se obţin în final valorile proprii E_n date de expresia:

$$E_n = \frac{n^2h^2}{8mL^2} \qquad (2\text{-}10)$$

Se constată că pentru anumite valori ale energiei E_n (care formează un şir discret de valori) corespund funcţiile proprii ψ_n. Energia este aşadar o funcţie pătratică de numărul cuantic principal n pentru electronul constrîns să se mişte pe un segment de dreaptă de lungime L ; fig.2.8. Forma norilor electronici (densitatea electronică dată de $/\psi/^2$) din boxa de potenţial este redată în fig.2.9. Valorile energiei E_n depind de dimensiunile cristalu-

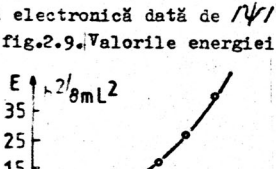


Fig.2.8.
Funcţie $E_n=f(n^2)$

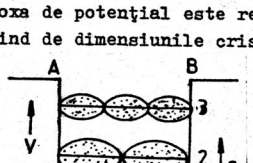


Fig.2.9.
Forma norilor electronici din groapa de potenţial.

lui metalic. In cazul unor bucăţi foarte mici de metale, la scară atomică valoarea lui L este foarte mare, şi pentru că $E=f(1/L^2)$, diferenţa de energie dintre diferitele stări este foarte mică. Deci nivelele de energie din groapa de potenţial, din structura metalică, apar foarte apropiate unele de altele; numai aparent, se poate considera că nivelele formează un sistem continuu de valori.

Deşi nivelele de energie permise în boxă sînt foarte apropiate, importanţa lor este foarte mare. Acest sistem este descris pe baza mecanicii cuantice în care se ţine cont şi de principiul de excluziune al lui Pauli.

Astfel, pentru o bucată (cristal) de Na metalic conţinînd N atomi, conform teoriei clasice, toţi electronii de valenţă 3s, delocalizaţi, ar trebui să se îngrămădească la fundul gropii de potenţial pentru a se realiza starea energetică minimă. In realitate, conform teoriei cuantice, acest fenomen nu are loc deoarece la popularea nivelelor energetice cu electroni se aplică principiul lui Pauli. De aceea cei N electroni de valenţă din cristalul de Na me-

talic vor popula,la 0^oK,cele mai coborîte N/2 nivele energetice; fig.10.2. La 0^oK,ultimul nivel ocupat cu electroni se numeşte nivel critic sau nivel Fermi.Acest nivel constituie o limită netă

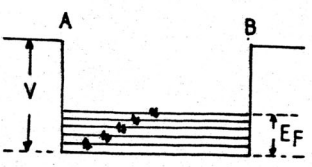


Fig.1o.2
Dispunerea electronilor delocalizaţi conform teoriei cuantice.

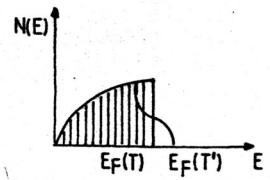


Fig.11.2
Curbe N(E) =f(E) pentru două temperaturi: T'>T.

între nivelele ocupate cu electroni şi cele libere.Nivelului critic îi corespunde energia E_F.

Distribuţia stărilor energetice din structura metalelor se obţine prin reprezentarea grafică a numărului de nivele energetice ,N(E),cuprinse într-un interval E şi E+ dE,în funcţie de energie,redată prin funcţiile N(E)=f(E);fig.11.2.Deci factorul N(E) reprezintă densitatea de distribuţie a stărilor energetice .La 0^oK, cei N electroni ocupă toate nivelele energetice (cîte doi pe fiecare) cuprinse între 0 şi E_F.Dacă temperatura metalului este mai mare decît 0^oK,distribuţia electronilor pe nivelele energetice se modifică,electronii trecînd pe nivele superioare nivelului critic.

In sistem tridimensional,relaţia dintre E_n şi lungimea de undă a funcţiei ψ_n depinde de direcţia de propagare a undei în reţea.In acest caz,ecuaţia lui Schrodinger ia forma generală:

$$H\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = E\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) \qquad (2\text{-}11)$$

unde $\vec{k}$=vectorul de undă definit în reţeaua reciprocă cu componentele :k_x, k_y, k_z iar $\vec{r}$=vectorul de poziţie în reţeaua directă.Soluţiile ecuaţiei (11-2) sînt unde plane de tip de Broglie,care se propagă în direcţia k,de forma:

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = A.e^{-i\vec{k}\vec{r}} \qquad (2\text{-}12)$$

unde :i=numărul imaginar $\sqrt{-1}$ iar $k=n.\frac{2\pi}{\vec{L}}$ .Astfel toate stările energetice caracterizate de vectorii $\vec{k}$,de module egale,sînt reprezentate în spaţiul k pe suprafeţe izoenergetice;fig.12-2.

In groapa de potenţial cu V = 0,densitatea probabilităţii de sarcină pentru un electron liber este constantă,pentru_că :

$$dp = \psi . \psi^{*} = A . e^{i\vec{k}\vec{r}} . A . e^{-i\vec{k}\vec{r}} = A^2$$

In fig.13-2 se prezintă variaţia probabilităţii dp în funcţie de r.

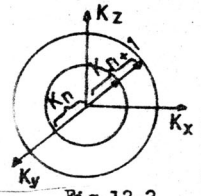


Fig.12.2
Starea electronului în spaţiul tridimensional k

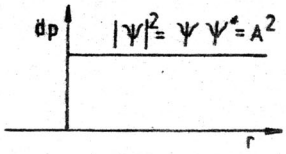


Fig.13-2
Densitatea probabilităţii de sarcină într-un cristal conform teoriei electronilor liberi.

In acest fel,la $0^{o}K$ stările energetice ocupate cu electroni sînt cuprinse într-o sferă cu raza maximă k_F,numită <u>rază Fermi</u>.

Energia electronului este dată de o expresie asemănătoare cu (10-2),de forma:

$$E_{\vec{k}} = \frac{h^2 k^2}{8\pi^2 m} = \frac{h^2}{8\pi^2 m} \sum_{j=1}^{3} \Delta k_j^2 \qquad (2\text{-}13)$$

Pe de altă parte, $/\Delta\vec{k}/ = k_j(n+1) - k_j(n) = \frac{2\pi(n+1)}{L} - \frac{2\pi n}{L} = \frac{2\pi}{L}$,

iar $/\vec{k}/ = \sqrt{\sum_{j=1}^{3} k_j} = \sqrt{\sum_{j=1}^{3} \frac{2\pi}{L_j}} = \frac{8\pi^3}{L_1 L_2 L_3} = \frac{8\pi^3}{V}$. Astfel ,sfera Fermi este împărţită în zone de energie de volume elementare $8\pi^3/V$. Decarece volumul sferei Fermi este : $V_F = 4\pi k_F^3/3$,cei N electroni liberi vor ocupa N/2 nivele şi cum fiecărui nivel îi corespunde volumul elementar /k/,rezultă egalitatea următoare:

$$\frac{N}{2} \cdot \frac{8\pi^3}{V} = \frac{4\pi k_F^3}{3} \qquad (2\text{-}14)$$

Cu valoarea k_F din relaţia (14-2) se poate calcula E_F cu ajutorul egalităţii :

$$E_F = \frac{h^2}{2m} \left(\frac{3}{8\pi} \cdot \frac{N}{V}\right)^{2/3} = 5{,}9 . 10^{-38} \left(\frac{N}{V}\right)^{2/3} \text{ Jouli,}$$

unde : N/V =numărul electronilor din unitatea de volum. De exemplu,pentru Na metalic,cu diametrul particulelor d=3Å ($3 . 10^{-8}$cm), volumul ocupat de fiecare particulă va fi volumul unui cub cu latura de 3 Å,adică V=27 Å.Deci $N/V = \frac{1}{27} . 10^{24}$ electroni/m^3. Valoarea corespunzătoare a energiei nivelului Fermi va fi: $E_F = 6 . 10^{-12}$ ergi = 3,1 eV.Pentru argint,calculele dau următoarele valori:

$N/V = 5,8.10^{28}$ electroni/m^3 şi $E_F = 9.10^{-19}J = 5,5$ eV.

Teoria mecanic-cuantică a electronilor liberi explică înafara conductibilităţii electrice a metalelor şi a legii Wiedemann - Frantz,şi fenomenele de emisie în metale.In acest sens,deoarece energia electronilor ce formează gazul electronic este mai mică decît E_F de la suprafaţa metalului,aceştia pot părăsi cristalul numai dacă primesc o energie suplimentară $E = h\nu$ mai mare decît energia nivelului Fermi: $E > E_F$.Energia E necesară extracţiei unui electron dintr-un metal se numeşte lucru de extracţie şi poate fi de natură termică,electrică sau electromagnetică (efect termoelectronic,autoelectronic sau fotoelectric).In cazul efectului fotoelectric,energia $h\nu$ a radiaţiei excitante trebuie să fie egală cu suma dintre E_F şi energia cinetică pe care trebuie s-o posede electronii pentru a nu reveni în metal ,adică:

$$h\nu = E_F + \frac{mv^2}{2} \qquad (2\text{-}15)$$

2.2.2. Teoria benzilor(zonelor) de energie

In cadrul teoriei electronilor liberi,densitatea de probabilitate de sarcină este constantă şi în consecinţă informaţia oferită de funcţia de undă cu privire la poziţia electronului este imprecisă,deşi impulsul este bine precizat. Această neconcordanţă rezultă în primul rînd din neluarea în considerare a faptului că într-un cristal metalic potenţialul creţat de ioni variază periodic;el creşte către valori pozitive în apropierea nucleelor atomice şi cade către valori negative între nuclee,cum se observă din fig.15.2. Potenţialul la nucleu este infinit.In acest fel aproximaţia :"mişcarea electronilor liberi într-o groapă de potenţial" este discutată în termenii:"mişcarea electronilor în cîmpul unui potenţial periodic".

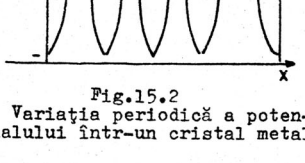


Fig.15.2
Variaţia periodică a potenţialului într-un cristal metalic

Cîmpul periodic se datoreşte ionilor reţelei cristaline care la rîndul ei prezintă o construcţie periodică.In acest fel,potenţialul $V(\vec{r})$ dintr-o celulă elementară este egal cu potenţialele din punctele similare determinate de vectorii $\vec{r}+\vec{a}, \vec{r}+2\vec{a}$ etc.(din alte celule elementare), adică:

$$V(\vec{r}) = V(\vec{r}+\vec{a}) = \ldots = V(\vec{r}+n\vec{a}) \qquad (2\text{-}16)$$

unde $\vec{a}$ este unul din vectorii fundamentali ai rețelei.

Relație (16-2) exprimă caracterul periodic al energiei potențiale; perioada cristalului dată de lungimea celulei elementare este cuprinsă în perioada potențialului. Pe baza acestei relații, Bloch a stabilit forma generală a funcției de undă care să satisfacă ecuația de undă ce descrie mișcarea electronului în cîmpul periodic al cristalului :

$$\Delta\psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2}\left[(E - V(\vec{r})\right]\psi = 0 \qquad (2\text{-}17)$$

Stările energetice ale electronilor în cîmpul periodic se determină pe baza a două aproximații:

a. Aproximația electronilor aproape liberi (legătura slabă);

b. Aproximația electronilor puternic legați (legătura tare).

a. Aproximația legăturii slabe

In această aproximație se consideră că energia cinetică a electronului este mult mai mare decît energia sa potențială astfel încît electronul se comportă ca o particulă aproape liberă. Este cazul metalelor puternic electropozitive: metalele alcaline și alcalino-pămîntoase cu electroni slab legați.

Rezolvarea ecuației de undă în vederea obținerii soluțiilor (funcțiilor de undă Bloch) impune următoarele condiții:

-funcția de undă trebuie să se anuleze la capetele cristalului, adică $\psi_{(0)} = 0$ și $\psi_{(L)} = 0$;

-funcția de undă și derivata sa, ψ și $\frac{d\psi}{dx}$, trebuie să fie continue la limitele potențialului discontinuu ;

-potențialul periodic trebuie să se cuprindă în celula elementară a cristalului adică perioada potențialului să fie egală sau un multiplu al perioadei cristalului.

Funcția de undă Bloch - soluția ecuației de undă, este de forma:

$$\psi_{(\vec{r})} = u_{\vec{k}}(\vec{r}).e^{i\vec{k}\vec{r}} \qquad (2\text{-}18)$$

unde : $k = \pm n\frac{\pi}{a}$, iar funcția $u_{\vec{k}}(\vec{r})$ prezintă proprietăți de periodicitate, adică $u_{\vec{k}}(\vec{r}) = u_{\vec{k}}(\vec{r}+\vec{a})$.

Așadar, funcțiile proprii ale ecuației de undă pentru un potențial periodic sînt egale cu produsul dintre unda plană $e^{i\vec{k}\vec{r}}$ și funcția $u_{\vec{k}}(\vec{r})$ care posedă periodicitatea rețelei cristaline.

Un orbital de forma (2-18) este cunoscut sub numele de funcție Bloch.

Calculul probabilității de prezență a electronului în acest caz : $dP = |\psi|^2 dx\,dy\,dz = |u_k(r)|^2 dx\,dy\,dz$, indică o variație periodică a acesteia în contrast cu valoarea constantă a aceluiași parametru din teoria electronilor liberi; fig.16-2. Așadar, electronul în mișcare prin cristal se găsește un timp mai înde - lungat în apropierea ionilor rețelei decît între ioni iar viteza electronilor este mai mare între ioni decît în dreptul lor.

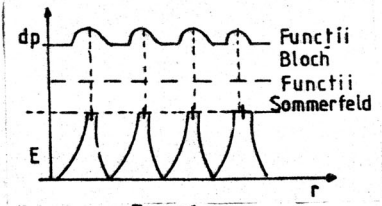


Fig.16.2
Variația probabilității de densitate și a energiei electronilor într-un cîmp periodic comparativ cu teoria electronilor liberi

Energia nivelelor se calculează cu ajutorul unei relații asemănătoare celei din teoria electronilor liberi și anume :

$$E_k = \frac{h^2}{8\pi^2 m} k_F^2 \qquad (2\text{-}19)$$

cu condiția ca relația $\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \psi_{\vec{k}}(\vec{r}+\vec{a})$ să fie satisfăcută.

Ca și în cazul teoriei electronilor liberi, reprezentarea grafică a funcției $E_k = f(k)$ permite evidențierea repartiției densității electronice pe niște benzi (zone) de energie permise care alternează cu benzi (zone) interzise; fig.17.2

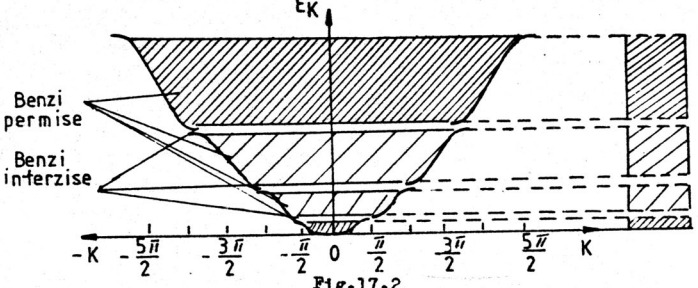


Fig.17.2
Funcția $E_k = f(k)$ pentru o rețea unidimensională; a. schema completă, b. schema redusă.

Din reprezentarea din fig.17.2 se observă apariția unor benzi (zone) permise numite <u>zone Brillouin</u> care alternează cu zone interzise. Lărgimea benzilor permise crește cu creșterea lui k;

pentru valori mari ale lui k,zona de energie este foarte largă iar stările energetice sînt cele ale electronilor aproape liberi.

b.Aproximaţia legăturii puternice

Potrivit acestei aproximaţii,starea electronului din cristal este determinată de starea electronului din atomul liber care este însă perturbată de potenţialul reţelei.Energia cinetică a electronului este mult mai mică decît energia sa potenţială şi deci electronul se va găsi mai mult în vecinătatea unui ion din reţea; este cazul metalelor cu electroni de valenţă mai puternic legaţi (metalele tranziţionale).

Aproximaţia se bazează pe conceptul de suprapunere a orbitalelor atomilor izolaţi cu formarea orbitalelor extinse ce aparţin unui număr foarte mare de atomi metalici (fenomen asemănător despicării orbitalelor atomice).Astfel,dacă N atomi atomi metalici identici sînt aduşi în imediata vecinătate - la distanţe de ordinul a 10^{-8}cm,într-un cristal metalic,orbitalii atomici cu energii comparabile interacţionează între ei producîndu-se N orbitale extinse,generalizate,peste noul sistem.Intrucît N este foarte mare , diferenţa între energiile acestor orbitale este foarte mică;cele N orbitale rezultate se află într-un domeniu relativ îngust de energie,de exemplu 10^2Kcal. Astfel,aceste nivele energetice,foarte numeroase,se conturează într-o zonă de energie permisă -o bandă de energie.Odată cu micşorarea distanţei r dintre atomi,banda de energie se lărgeşte,cum se observă din fig.18.2.

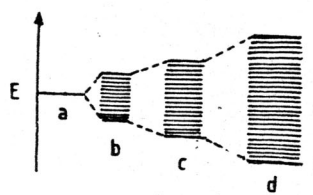


Fig.18.2
Structura de bandă a unui sistem format din N atomi metalici,în funcţie de distanţa r dintre ei:a.atomi izolaţi la distanţa r dintre ei;formarea benzei de energie din ce în ce mai largi pentru: $r_b > r_c > r_d$.

Fenomenul de formare a benzilor de energie din nivele atomice iniţiale este deosebit de pronunţat la orbitalele de valenţă.In cazul orbitalelor interioare,fenomenul este mai puţin evident.Pe de altă parte,odată conturate, banzile de energie se pot suprapune între ele cu atît mai mult cu cît distanţa la care sînt aduşi atomii este mai mică.Astfel,conturarea nivelelor d în benzi de energie nu are loc decît la distanţe

foarte mici;fig.19.2 Formarea benzilor de energie la trecerea de la atomi liberi la cristal a fost confirmată experimental cu

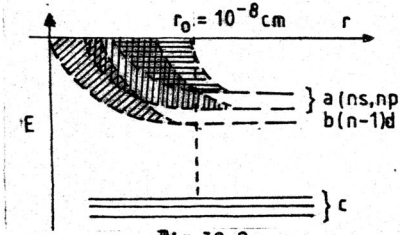


Fig.19.2
Conturareanivelelor atomice în benzi,în funcţie de distanţa r:a.nivele energetice din atomii liberi;b.nivele de valenţă;c.nivele exterioare.Suprapunerea benzilor este maximă la distanţa de echilibru r_0.

ajutorul spectrelor de raze X moi.Astfel,la atomii de aluminiu în stare de vapori,au fost obţinute spectre de linii ,în timp ce pentru un ansamblu poliatomic de aluminiu (cristal) au fost obţinute spectre de benzi.

Lărgimea benzilor permise şi gradul de delocalizare a electronilor depind de profunziunea nivelelor atomilor izolaţi.Nivelele interioare dau naştere la benzi relativ înguste (sau nu se conturează în structură de bandă),cu un grad mic de delocalizare.Este cazul benzilor interioare K,L,M,N,O.In schimb,nivelele exterioare se conturează în benzi din ce în ce mai largi cu un grad mare de delocalizare a electronilor.Este cazul benzilor exterioare,banda de valenţă,P şi banda de conductibilitate (conducţie),Q.

Deosebit de importante sînt ultimile benzi,banda de valenţă şi banda de conductibilitate,în explicarea unor proprietăţi ale metalelor.In cazul metalelor,banda de valenţă este numai parţial ocupată cu electroni iar banda de conducţie este liberă , putînd fi ocupată în anumite condiţii.Electronii de pe banda de conducţie sînt cvasiliberi,se mişcă aproape liber în reţea. La nemetale,banda de valenţă este complet ocupată cu electroni.

Structura de bandă a metalelor din blocurile s,p şi d

In cadrul teoriei benzilor de energie,distribuţia nivelelor energetice într-un cristal metalic este redată prin aceleaşi curbe $N(E) = f(E)$,forma benzilor de energie urmînd,în general, forma orbitalelor atomice de la care provin .

Astfel,la metalele alcaline (blocul s),de exemplu la Na metalic,calculele arată că orbitalele atomice care se conturează în structură de bandă sînt cele 3s şi 3p.Benzile s şi p

rezultate se suprapun între ele astfel încît electronii de valenţă 3s ocupă jumătatea de jos a benzei 3s iar nivelul Fermi se află imediat sub banda 3p care se suprapune (slab) peste banda 3s; fig.20.2.Intrucît gradul de suprapunere a benzilor 3s şi 3p este redus,nivelul cel mai înalt din banda ocupată cu electroni -la metalele alcaline ,are caracter s.

La magneziu metalic,cu structura atomului în stare fundamentală: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$,nivelul cel mai înalt ocupat cu electronii 3s se găseşte în zona de suprapunere,mai pronunţată,a benzilor 3s şi 3p;fig.21.2 .Minimul de pe curbă este asociat cu suprapunerea benzilor 3s şi 3p iar nivelul cel mai înalt din banda ocupată cu electroni are un puternic caracter p.

In seriile elementelor tranziţionale,benzile (n-1)d joacă un rol foarte important.Acestea sînt relativ înguste şi dens populate cu electroni.Astfel,în cazul Ni,cu structura electronică a atomului izolat:$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^8 4s^2 4p^o$,ultimul nivel ocupat din structura de bandă se găseşte în domeniul suprapunerii benzilor 4s şi 3d ;fig.22.2.

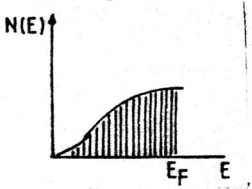


Fig.20.2
Structura de bandă a Na metalic.

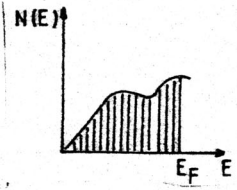


Fig.21.2.
Structura de bandă a Mg metalic

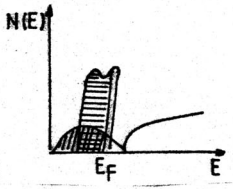


Fig.22.2
Structura de bandă a Ni metalic.

Pentru zincul metalic,cu structura electronică periferică : $3d^{10} 4s^2 4p^o$,ultimul nivel ocupat cu electroni se găseşte într-un domeniu de suprapunere a benzilor 4s şi 4p,banda 3d fiind complet ocupată ;fig.23.2.

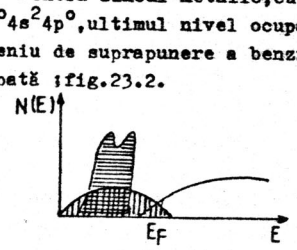


Fig.23.2
Structura de bandă a zincului metalic

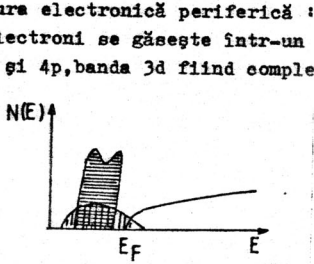


Fig.24.2
Structura de bandă a cuprului metalic

Pentru Cu metalic,ultimul nivel ocupat cu electroni este deplasat către energii mai mici decît în cazul zincului,aşa cum se observă din fig.24.2,deoarece orbitala 4s este numai parţial ocupată cu electroni .

Modelul benzilor de energie poate fi utilizat ,printre altele,la explicarea conductibilităţii electrice a metalelor şi a caracterului izolator al nemetalelor şi a altor substanţe în stare solidă.La nemetale în stare solidă,spre deosebire de metale,banda de valenţă este complet ocupată cu electroni,iar banda de conductibilitate,liberă,să găsească la o distanţă relativ mare de cea dintîi ;fig.25.2. De notat că la nemetale,zona interzisă ΔE_2 este mult mai mare decît la metale sau alte materiale cu proprietăţi electrice deosebite. Structura de bandă poate fi generalizată şi la alte sisteme cum ar fi ansamblurile heteroatomice de tipul compuşilor ionici.

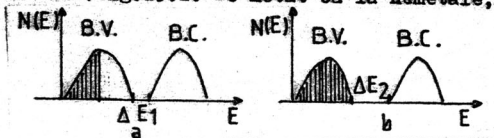


Fig.25.2
Structura de bandă a unor materiale:a-metale;b-nemetale

Teoria benzilor de energie este cea mai cuprinzătoare teorie ce explică natura legăturii metalice şi implicit majoritatea proprietăţilor mecanice şi fizice ale metalelor.

2.3.Proprietăţile mecanice şi fizice ale metalelor

Pentru explicarea multor proprietăţi ale metalelor,importante sînt în mod special ultimile nivele electronice din structura lor de bandă adică nivelele cele mai înalte care sînt delocalizate peste întreaga reţea metalică.

Nivelele cu energie apropiată cu cea a nivelului Fermi sînt cele mai afectate la acţiunea unor factori perturbatori externi, cum ar fi :cîmpurile magnetice şi electrice,agenţii termici,agenţii mecanici etc. Aşadar,ansamblul proprietăţilor mecanice şi fizice,ce constituie starea metalică,este corelat direct cu modificările pe care le suferă ultimile benzi din structura cristalină a metalelor.

2.3.1.Proprietăţi mecanice

Proprietăţile mecanice ale metalelor se studiază în funcţie de rezistenţa acestora la acţiuni dinamice sau statice ale unor

forţe din exteriorul lor.

Duritatea reflectă rezistenţa metalului la acţiunea de penetrare în el a unui alt corp.In practică se foloseşte scara convenţională de duritate mineralogică stabilită de Mohs,în care talcul are duritatea cea mai mică egală cu 1 iar diamantul are duritatea cea mai mare ,egală cu 10.In general,duritatea depinde de dimensiunile atomilor şi de gradul de împachetare a reţelelor metalice;cu cît reţeaua este mai compactă cu atît mai mare este şi duritatea metalului.

In grupele principale,duritatea scade cu creşterea numărului atomic şi creşte în perioade cu creşterea lui Z - pînă în grupa a VIII-a pentru ca apoi să scadă în grupele I-B şi II-B.Metalele tranziţionale sînt mult mai dure decît cele din grupele principale.Cel mai dur metal este cromul (7,2) iar cel mai moale este cesiul (0,2).

Tenacitatea reprezintă rezistenţa metalelor la tracţiune.Limita superioară a tenacităţii coincide cu ruperea metalului.Metalele cu structură monocristalină sînt mai moi dar mai puţin rezistente la rupere decît metalele cu structură policristalină. Cele mai tenace ,în ordine descrescîndă sînt :W,Mo,Ta,Zr,Co,Ni, Fe,Cu,Ag,Au.Metalele cu tenacitate mică sînt fragile sau casante (Bi,Tl,Pb,In,Ga,Sn).

Plasticitatea este proprietatea generală a metalelor de a putea fi prelucrate fără a se fisura.Inalta plasticitate a metalelor se explică prin aceea că benzile interioare ale cristalelor sînt mai puţin sensibile la schimbările de structură ceea ce determină ca metalul să poată trece relativ uşor dintr-o structură în alta.

Plasticitatea este redată prin maleabilitate şi ductilitate. Maleabilitatea reprezintă proprietatea metalelor de a fi trase în foi subţire iar ductilitatea constituie proprietatea lor de a fi trase în fire.Ambele proprietăţi depind de structura cristalină a metalelor.Cele mai maleabile şi ductile sînt metalele care cristalizează în sistemul hexagonal compact şi cubic centrat pe feţe.In ordine descrescîndă,acestea sînt: Au,Ag,Cu,Sn,Pb,Zn, Al,Fe.Plasticitatea metalelor depinde de forma alotropică a metalelor.De exemplu,forma albă a staniului este maleabilă în timp ce forma cenuşie este casantă(fragilă).

Compresibilitatea este proprietatea metalelor de a-şi mic-

şora volumul sub acţiunea unei presiuni exterioare.Cele mai compresibile sînt cele cu volume atomice mari şi compactităţi coborîte (metalele alcaline şi alcalino-pămîntoase) iar cele mai puţin compresibile sînt cele cu reţele deosebit de compacte (volume atomice mici),dintre care se remarcă metalele din grupa a VIII.

2.3.2.Proprietăţi fizice

Dintre proprietăţile fizice ale metalelor ce se găsesc într-o corelaţie directă cu natura legăturii metalice notăm razele atomice şi ionice,volumul atomic şi ionic,densitatea,punctele de tranziţie (temperaturile de topire şi de fierbere),conductibilităţile termice şi electrice,proprietăţile magnetice şi optice etc.

2.3.2.1.Dimensiuni atomice şi ionice.Densitate. Puncte de tranziţie.

Razele atomice ale metalelor reprezintă semidistanţa internucleară, 1/2 r_o,ce separă particulele dintr-un cristal metalic cu o structură compactă (n.c.=12);fig.26.2.Valoarea lor este dată în Å(1 Å=$1o^{-8}$cm).In realitate ,pentru metale este caracteristică distanţa ce separă atomii metalici sub formă de ioni pozitivi în reţeaua metalică sau în diferiţi compuşi ionici.Razele cationilor, r_{M^+},sînt mai mici decît razele atomilor neutri corespunzători şi sînt influenţate de numărul de coordinare şi de polarizarea ionilor.

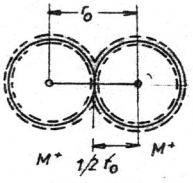


Fig.26.2
Reprezentarea schematică a razelor atomice (ionice).

In general, valorile razelor ionice cresc în grupe odată cu creşterea numărului atomic Z şi scad în perioade cu creşterea aceluiaşi parametru.Razele ionice cele mai mari se întîlnesc la metalele din blocul S(alcaline şi alcalinopămîntoase); metalele tranziţionale grele au razele ionice cele mai mici.

Volumul atomic,exprimat în cm^3/at.gram,urmează aceeaşi variaţie,în sistemul periodic,ca şi razele atomice şi ionice.Pentru metalele de tranziţie d se observă o variaţie foarte mică a volumelor atomice şi ionice în timp ce la lantanide şi actinide se observă o micşorare a aceloraşi parametri odată cu creşterea lui Z,fenomen cunoscut sub numele de contracţia lantanidelor şi actinidelor. Acest fenomen se explică prin aceea că efectul atracţiei manifestată de nucleu pentru electronii interni (d şi în special f) este

mult mai evident decît în cazul plasării electronilor pe nivele exterioare.

Densitatea, definită ca raportul dintre masa atomică şi volumul atomic (g/cm^3), depinde de structura internă a metalelor, de temperatură şi de starea de agregare a lor. Cu cît reţeaua cristalină a metalului este mai compactă şi volumul atomic mai mic cu atît şi densitatea este mai mare şi invers. Ea creşte în general în grupe cu creşterea lui Z; în perioade, variaţia este mai puţin regulată: densitatea creşte de la extremităţile perioadelor sistemului către mijloc. Densitatea metalelor variază în limite foarte largi: 0,5 (pentru cel mai uşor metal, Li) şi 22,48 (pentru cel mai greu, Os).

Temperatura de topire este temperatura la care o substanţă solidă, cristalizată trece în stare lichidă. Căldura (latentă) de topire este consumată pentru a trece particulele din nodurile reticulare ale cristalului în starea mai puţin ordonată a lichidului. Punctele de topire variază cu volumul atomic şi cu gradul de împachetare a reţelei cristaline.

La metalele alcaline şi alcalino-pământoase, punctele de topire, dintre cele mai coborîte, scad odată cu creşterea numărului atomic Z: I-A; Li(179,5°C); Na(97,7°C).....Cs(28,45°C)

II-A; Be(1284°C); Mg(651°C); Ca(849,9°C)...Ba(210°C)

Beriliu, din grupa a II-A, cu t.t.=1284°C cristalizează într-o reţea mult mai compactă (h.c. cu η=0,76) decît calciu (c.c.i. cu η=0,65) cu temperatură de topire mult mai mică (849,9°C).

In grupele secundare, punctele de topire cresc odată cu creşterea numărului atomic: de exemplu la Cr, t.t.=1830°C, în timp ce W are temperatura de topire mult mai înaltă, 3380°C, fiind cel mai greu fuzibil metal. Temperatura de topire variază în limite largi: -38,83°C, pentru Hg şi 3380°C, pentru W.

Temperatura de fierbere este temperatura la care presiunea de vapori a metalului este egală cu presiunea atmosferică. Căldura (latentă) de vaporizare este consumată pentru anihilarea forţelor de atracţie dintre ionii metalici. Ea se absoarbe la punctul de fierbere fără ca temperatura să varieze.

Temperatura de fierbere urmează aceeaşi variaţie cam şi temperatura de topire şi este cuprinsă, la metale, între limitele: 357°C (Hg) şi 6000°C (W).

2.3.2.2.Proprietăţi termice şi electrice

Conductibilitatea termică este proprietatea generală a corpurilor de a fi străbătute de un flux de căldură sub acţiunea unei diferenţe de temperatură.Ea se caracterizează prin coeficientul de conductibilitate termică exprimat în Kcal/m.h.^{o}C sau în cal/cm.sec.^{o}C.

Le solide,căldura se propagă,în general,prin două mecanisme:

-prin vibraţiile reţelei (ionilor) ;

-prin electroni delocalizaţi.

În corpurile solide nemetalice transportul căldurii se realizează prin vibraţiile ionilor reţelei cristaline sub formă de unde elastice ,cărora li se asociază (conform dualismului undă-corpuscul)nişte particule fictive numite fononi.In acest fel,căldura se transmite prin fononi termici prin ciocniri cu alţi fononi mai reci.

La metale,căldura se trasmite preferenţial prin electronii delocalizaţi care se propagă de la suprafaţa caldă la cea rece cu o viteză de circa 100 ori mai mare decît cea a undelor elastice.

Dintre metale,conductibilitatea termică cea mai mare o are Ag ; λ_{Ag}= 1,001 cal/cm.s.^{o}C.

Conductibilitatea electrică reprezintă proprietatea corpurilor de a fi străbătute de un curent electric sub acţiunea unei tensiuni electrice ,aplicate din exterior.Din legea lui Ohm,se ştie că rezistenţa electrică R este dată de expresia:

$$R = \rho \frac{l}{s} \qquad (2\text{-}20)$$

unde:l=lungimea conductorului (m); S=secţiunea conductorului (mm^2) iar ρ=rezistenţa specifică (rezistivitatea).Mărimea inversă rezistivităţii se numeşte conductanţă (conductivitate) : $\sigma = 1/\rho$ (Ω^{-1}).

Conducţia curentului electric se explică prin perturbarea pe care cîmpul electric o produce asupra distribuţiei de echilibru a electronilor la temperatura dată.Această perturbare se poate produce fie pentru una din benzile energetice din structura metalelor -evident ultima bandă,cea parţial ocupată cu electroni, fie pentru două din benzile energetice -ca în cazul semiconductorilor.Cu alte cuvinte,sub acţiunea cîmpului electric exterior, electronii din benzile sus-menţionate se accelerează.Procesul de accelerare este frînat de procesul de "frecare" ce constă în ciocnirile electronilor între ei.Compensarea celor două tendinţe

face ca electronul să se deplaseze sub acţiunea cîmpului cu o viteză medie constantă.

Metalele sînt conductori de ordinul I (conductori electronici).In conformitate cu teoria benzilor de energie,conductibilitatea lor electrică se explică prin aceea că sub acţiunea unui cîmp electric exterior,electronii sînt promovaţi din porţiunea ocupată a bandei de valenţă ,în porţiunea liberă;fig.27.2.

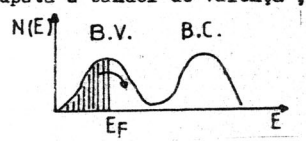


Fig. 27.2
Conductibilitatea electrică a metalelor prin teoria benzilor de energie.

Efectul maxim al conductibilităţii electrice se obţine ,aşadar,în cazul metalelor din grupele I-a şi I-B la care numărul electronilor din porţiunea ocupată a bandei de valenţă este egal cu numărul locurilor vacante din aceeaşi bandă. In adevăr,la metalele alcaline şi la Cu,Ag,Au se observă conductibilităţi remarcabile.

Conductibilitatea electrică a metalelor scade cu creşterea temperaturii şi în prezenţa impurităţilor.

Unele metale,aliaje sau compuşi binari ai metalelor grele (nitruri,carburi,sulfuri etc),la temperaturi apropiate de 0^oK , îşi micşorează brusc rezistenţa electrică şi conductibilitatea lor devine extrem de mare.Fenomenul este cunoscut sub numele de <u>supraconductibilitate</u> şi a fost descoperit de Kammerling Ones Heyke (1911).Este cazul unor metale ca:Hg,Pb,Tl.

In afara conductorilor şi supraconductorilor electronici, mai există şi alte categorii de materiale semimetalice sau de tipul compuşilor metalici sau semimetalici care se comportă ca semiconductori.

<u>Semiconductorii</u> sînt substanţe cristalizate care la temperaturi joase se comportă ca izolatori,dar a căror condiuctibilitate electrică creşte cu temperatura sau la adăugarea unor elemente cu rol de impurităţi.

Semiconductorii se împart în două clase :

a.-semiconductori intrinseci ;

b. semiconductori extrinseci.

<u>Semiconductorii intrinseci</u> ,de tipul grafitului,germaniului sau siliciului,cu reţele covalente,manifestă proprietatea de a conduce curentul electric datorită structurii interne ,specifice.De exemplu,în cazul germaniului,în structura sa de bandă ,

electronii din banda de valenţă complet ocupată pot fi promovaţi, sub acţiunea temperaturii, în banda de conducţie liberă deoarece zona interzisă -ce separă cele două benzi, este relativ îngustă, de cca. 1 eV. In urma promovării electronilor se obţin două zone energetice parţial ocupate cu electroni. In aceste condiţii, la aplicarea cîmpului electric extern, substanţa se comportă ca un conductor electronic.

Semiconductorii extrinseci sînt substanţe la care fenomenul de conducţie apare în urma impurificării (dopării) reţelelor lor de bază cu atomi donori sau acceptori. In urma impurificării, în structura de bandă a substanţei se formează "benzi adiţionale" (nivele impuritate) în echilibru fie cu banda de valenţă-complet ocupată, fie cu banda de conducţie, liberă ; fig.28.2

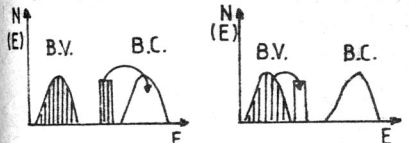


Fig.28.2

Formarea benzilor adiţionale în structura semiconductorilor extrinseci:
a. nivel donor de electroni (impurităţi donoare);
b. nivel acceptor de electroni (impurităţi acceptoare).

In cazul germaniului, care are patru electroni de valenţă, impurificat cu As (din grupa a V-A) cu 5 electroni de valenţă, acesta din urmă se va angaja în legături covalente cu atomii de Ge din reţeaua de bază prin 4 din cei 5 electroni ai săi. La atomul de As va rămîne , deci, un electron neangajat care sub acţiunea cîmpului perturbator creţat de ceilalţi atomi din reţea, va prezenta un potenţial de ionizare scăzut (electron slab legat). Nivelul energetic al electronului slab legat - nivel donor, se află situat mai aproape de banda de conducţie liberă, la o distanţă ΔE de ordinul zecimilor sau sutimilor de eV. In acest fel, prin excitare termică, electronii sînt uşor promovaţi de pe nivelele donoare în banda de conducţie, imprimînd cristalului proprietăţi conductoare. Pentrucă, în acest caz, conductibilitatea se realizează prin deplasarea electronilor (sarcini negative), semiconductorii respectivi se numesc semiconductori de tip "n".

In cazul germaniului impurificat cu atomi acceptori de tipul celor din grupa a III-A (B, Al, Ga, In), cu 3 electroni de valenţă , aceştia din urmă nu pot satisface toate legăturile chimice cu atomii vecini de Ge; rămîne o legătură incompletă. In acest caz apar

"nivele impuritate acceptoare" situate mai aproape de banda de valenţă complet ocupată. Intrucît diferenţa de energie dintre ele este mică, sub acţiunea excitării termice, electronii pot trece uşor din banda de valenţă ocupată în nivelele acceptoare libere. In cursul acestei promovări, în banda de valenţă apar goluri pozitive care contribuie efectiv la conductibilitatea semiconductorului. Semiconductorii de acest fel se numesc de tip p.

Evident, semiconductibilitatea intrinsecă a materialelor semiconductoare este apreciabilă la temperaturi ridicate; la temperaturi coborîte, conductibilitatea extrinsecă (prin impurităţi) este mult mai mare decît cea intrinsecă.

2.3.2.3. Proprietăţile magnetice ale metalelor

In general, orice substanţă este activă din punct de vedere magnetic adică reflectă într-un mod specific acţiunea cîmpului magnetic esterior. Suportul material al magnetismului îl constituie în primul rînd particulele elementare ca: electroni, protoni, neutroni, care posedă moment magnetic propriu, moment magnetic de spin. Pe de altă parte, mai intervin şi curenţii microscopici rezultaţi din mişcarea electronilor în învelişul exterior, avînd ca efect total momentul magnetic orbital.

In cîmpuri magnetice, substanţele se magnetizează - ele suferă un fenomen de polarizaţie magnetică şi, prezintă astfel un moment magnetic. Momentul magnetic indus în unitatea de volum dintr-un corp se numeşte intensitate de magnetizare, I, care este proporţională cu cîmpul magnetic inductor H, conform relaţiei:

$$I = \chi H \qquad (2\text{-}21)$$

unde: χ = susceptibilitatea magnetică a substanţei date.

In funcţie de semnul şi mărimea lui χ, substanţele se împart în următoarele clase:

a. diamagnetice cu $\chi < 0$ (10^{-6} Gs/Oe);

b. paramagnetice cu $\chi > 0$ ($10^{-2} - 10^{-6}$ Gs/Oe);

c. feromagnetice cu $\chi \gg 0$ ($10^{1} - 10^{5}$ Gs/Oe).

Substanţele din clasele a şi b prezintă proprietăţi magnetice slabe. La astfel de substanţe, curbele de magnetizare, $I = f(H)$, sînt linii drepte; fig. 29.2.

Diamagnetismul este o proprietate generală a materiei şi este legat de prezenţa electronilor cuplaţi, cu spini antiparaleli. Cîmpul diamagnetic apare ca rezultat al precesiei electronului.

Substanţele diamagnetice sînt respinse de cîmpul magnetic în regiunea intensităţii minime a liniilor de forţă. Susceptibilitatea diamagnetică este mică ,negativă.La metale,diamagnetismul este propriu celor de clasă B,adică metale din blocul p cu substraturi electronice d^{10} (I-B,II-B,III-A, IV-A,V-A şi Po).In cazul acestor metale,paramagnetismul electronic este compensat de contribuţia diamagnetică importantă a nivelelor (n-1)d complet ocupate cu electroni.

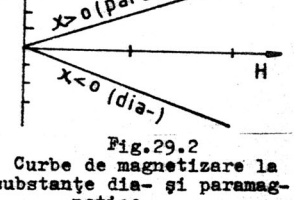


Fig.29.2
Curbe de magnetizare la substanţe dia- şi paramagnetice.

Paramagnetismul este o proprietate a substanţelor a căreî manifestare este condiţionată de prezenţa electronilor necuplaţi.In absenţa unui cîmp magnetic, momentele magnetice elementare ale electronilor necuplaţi sînt orientate haotic,din cauza agitaţiei termice iar momentul magnetic rezultanţ al substanţei este zero.Sub acţiunea cîmpului magnetic exterior,momentele magnetice elementare tind să se alinieze paralel cu liniile de forţă ale cîmpului astfel încît momentul magnetic rezultant este $\mu \neq 0$.Susceptibilitatea paramagnetică este pozitivă (fig.29.2),în sensul că substanţele paramagnetice sînt atrase de cîmpul magnetic către regiunea de densitate maximă a liniilor de forţă.

Dintre metalele paramagnetice notăm pe cele pretranziţionale, tranziţionale,lantanide şi actinide.In general,susceptibilitatea paramagnetică variază invers proporţional cu temperatura.

Pentru substanţele paramagnetice ,cu interacţiuni slabe,P. Curie a stabilit relaţia:

$$\chi = \frac{C}{T} - D \qquad (2\text{-}22)$$

unde : C=constanta lui Curie ;D = diamagnetismul fumdamental.

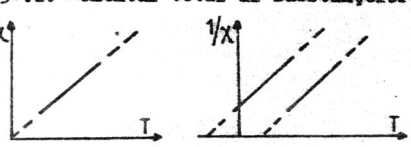
Paramagnetismul altor substanţe,cu interacţiuni magnetice mai puternice,se supune legii Curie-Weiss :

$$\chi = \frac{C}{T \pm \theta} - D \qquad (2\text{-}23)$$

unde: θ = constanta lui Weiss (avînd dimensiunile temperatură).

Prin reprezentarea grafică a funcţiei $\chi = f(1/T)$,pentru cele două cazuri,se pot determina cele două constante C şi θ;

fig.30.2. Momentul total al substanţelor paramagnetice, μ_J, se



(a) (b)

Fig.30.2
Verificarea legilor paramagnetismului conform relaţiilor : a.Curie;b.Curie-Weiss.

calculează,ţinînd cont de compunerea momentelor orbitale şi de spin,cu ajutorul expresiei:

$$\mu_J = g\sqrt{J(J+1)}\,\mu_0 \qquad (2\text{-}24)$$

unde:J =numărul cuantic total,corespunzător cuplajului l+s;

g =factorul giromagnetic (g:1-2); μ_0=magnetonul Bohr.Procopiu.

Datorită influenţilor reciproce dintre particulele vecine, momentele orbitale se pot compensa reciproc.In acest caz,momentul magnetic se deduce din cel de spin pur cu ajutorul relaţiei :

$$\mu_S = g\sqrt{S(S+1)}\,\mu_0 \text{ , cu } g = 2.$$

Dacă numărul electronilor necuplaţi,dinstructura atomică sau moleculară este "n",atunci $S = \frac{n}{2}$ şi:

$$\mu_S = \sqrt{n(n+2)}\,\mu_0 \qquad (2\text{-}25)$$

Astfel,pentru n=1,se obţine :μ_S=1,83 MB;pentru n=2, μ_S=2,84 MB etc.

Feromagnetismul apare numai la elementele cu electroni d sau f necompensaţi.Acest fenomen este asociat cu o valoare mare a raportului dintre constanta reticulară a reţelei cristaline (a) şi raza orbitei d sau f (r) şi anume pentru intervalul $3 < a/r < 8$. Feromagnetismul constituie aşadar o proprietate a substanţelor indisolubil legată de existenţa reţelelor lor cristaline.De exemplu,feromagnetismul se observă numai la fierul metalic în stare cristalizată;vaporii de fier sînt paramagnetici.

Substanţele feromagnetice (Fe,Co,Ni,o serie de lantanide ca: Ga,Dy,unele aliaje metalice etc.) se caracterizează printr-o magnetizare pozitivă,incomparabil mai puternică decît la cele paramagnetice.In acelaşi timp,intensitatea de magnetizare nu este o funcţie univocă a intensităţii cîmpului exterior.Astfel,la o anumită temperatură critică, T_C,temperatură Curie, caracteristică fiecărei substanţe,neliniaritatea curbei de magnetizare dispare

şi substanţa prezintă o comportare paramagnetică; fig.31.2.

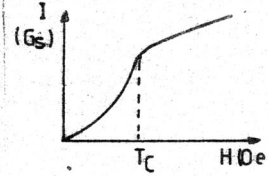


Fig.31.2
Curba de magnetizare la substanţele feromagnetice.

Feromagnetismul este determinat atît de electronii legaţi cît şi de electronii liberi; feromagnetismul electronilor liberi se numeşte <u>feromagnetism de bandă</u>.

Curbele de magnetizare ale substanţelor feromagnetice prezintă un aspect mult mai complicat formînd binecunoscutul ciclu de histerezis magnetic, în care se evidenţiază printre altele, magnetizarea de saturaţie şi magnetizarea remanentă. Feromagnetismul a fost explicat pe baza teoriilor elaborate de către :P.Weiss (1907:teoria cîmpului molecular intern şi teoria domeniilor magnetice), Heisenberg şi Frenkel (teoria schimbului) etc.

<u>2.3.2.4.Proprietatea metalelor de a forma aliaje</u>

<u>2.3.2.4.1.Generalităţi</u>

In practică, majoritatea metalelor se folosesc sub forma unor materiale metalice ,aliaje, obţinute prin topirea împreună a unui metal cu alte metale sau nemetale.

Prin aliere se urmăreşte îmbunătăţirea unor proprietăţi mecanice şi fizice (plasticitate, duritate, elasticitate, densitate) cît şi rezistenţa la coroziune a metalelor pure.

Aliajele reprezintă, aşadar, materiale metalice constituite din două sau mai multe elemente ,dintre care cel puţin unul este de natură metalică.

Un aliaj se caracterizează, în primul rînd, prin <u>natura</u> şi <u>numărul componenţilor (C)</u> şi <u>fazelor (F)</u>.

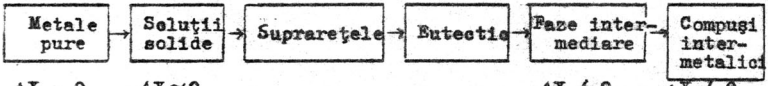
Prin component se înţelege o specie chimică bine definită de atomi. De exemplu, în sistemul Cu - Sn(bronz) apar doi componenţi : staniu şi plumb. In acest sens, aliajele pot fi :binare (C=2), ternare (C=3), cuaternare (C=4) etc.

Prin fază se înţelege o porţiune omogenă dintr-un sistem mărginită de alte asemenea porţiuni prin suprafeţe de separare, la limita cărora are loc a variaţie bruscă a proprietăţilor sistemului. Aliajele pot fi deci monofazice (F=1) sau polifazice (mai multe faze).

Natura fazelor care se pot forma într-un aliaj depinde de doi

factori: factorul electrochimic şi factorul geometric. Factorul electrochimic determină natura şi tăria interacţiilor dintre componenţii aliajului în timp ce factorul geometric determină tipul reţelei cristaline a materialului metalic. Cu cît diferenţa dintre caracterul electrochimic al elementelor este mai mare cu atît mai mult şi componenţii interacţionează între ei dînd naştere la diferite faze ale căror proprietăţi fizice şi mecanice sînt diferite de cele ale metalelor pure.

Odată cu creşterea diferenţei de electronegativitate X a constituenţilor aliajului, creşte şi complexitatea fazelor posibile, conform reprezentării de mai jos:



Fazele cel mai frecvent întîlnite sînt soluţiile solide, care apar cînd metalele care se aliază fac parte din aceeaşi grupă sau din grupe vecine ale sistemului periodic. Reţeaua cristalină a soluţiei solide este de regulă cea a solventului - componentul în proporţia cea mai mare. Soluţiile solide sînt, în general, dezordonate adică prezintă o distribuţie statistică a atomilor. Gradul de ordonare creşte cu scăderea temperaturii. Ordonarea maximă ce se realizează la temperaturi foarte scăzute conduce la formarea suprareţelelor.

In funcţie de diferenţa privind dimensiunile atomilor componenţilor se pot realiza două tipuri de soluţii solide:

Soluţii solide de substituţie se formează cînd dimensiunile componenţilor sînt apropiate sau nu diferă cu mai mult de 15%, iar cele două metale prezintă acelaşi tip de reţea cristalină ; de exemplu: Cu - Ag, Cu - Ni. In acest caz, în reţeaua de bază a atomilor unui metal A (solventul), atomii metalului B (solvitul) se substituie izomorf cu cei de A; fig. 32.2.

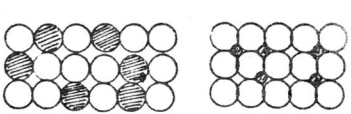


Fig. 32.2
Soluţii solide:
a. de substituţie; b. de interstiţie.
○ - atomi metalici A
◎ - atomi metalici B

Soluţiile solide de interstiţie se formează cînd dimensiunile atomilor diferă între ele cu mai mult de 15%.Este cazul aliajelor metalelor tranziţionale cu unele nemetale ca :H_2,C,N_2 (PdH_2 , Fe-C etc.)în cadrul cărora atomii elementelor cu dimensiuni mai mici ocupă spaţiile libere - interstiţiile,dintre atomii reţelei de bază:fig.32.2.b.

Formarea soluţiilor solide influenţează ,în special,proprietăţile fizice ale metalelor.Astfel, în comparaţie cu metalele pure, fazele de tipul soluţiilor solide prezintă o conductibilitate electrică mult mai redusă.In multe cazuri,ele constituie rezistenţe electrice (nichelina,constantan etc.)

Soluţiile solide cu grad maxim de ordonare formează suprareţele care se obţin în urma răcirii lente a unor soluţii solide de o anumită compoziţie (pentru sistemul Cu - Au,compoziţia de formare a suprareţelei corespunde la raportul: 50% atomi de Cu/ 50% atomi de Au).

In cazul alierii metalelor tranziţionale cu cele din grupele II-A,III-A şi Pb ,se formează nişte reţele caracteristice numite faze intermediare,cu stabilitate redusă la temperatura camerei. In cadrul acestora, proporţiile dintre atomi nu sînt rigide dar nici nu corespund raporturilor stoechiometrice ale unor compuşi ipotetici (CoPb,$CoMg_3$ etc.).Intr-o altă serie de aliaje,pentru o anumită compoziţie,se formează amestecuri mecanice intime de cristale ale celor doi componenţi care prezintă o temperatură de fuziune mai mică decît a fiecărui component.Faza formată poartă numele de eutectic.De exemplu în aliajul Bi - Cd ,cu p.t.(Bi)=271°C şi p.t.(Cd)=321°C,amestecul eutectic cu compoziţia:60% Bi - 40%Cd se topeşte la 140°C.

Pentru diferenţe mai mari ale electronegativităţii elementelor care se aliază, $\Delta X \neq 0$,în sistemele respective apar faze în cadrul cărora se evidenţiază o serie de interacţiuni între atomi de tipul legăturilor ionice sau covalente,destul de puternice.Fazele formate poartă numele de compuşi intermetalici cu o compoziţie ce corespunde stoechiometriei compusului ionic sau covalent.De exemplu,în sistemul Mg - Pb,se surprinde formarea unei faze de tipul compusului intermetalic de compoziţie Mg_2Pb.

In alte cazuri,reţeaua cristalină a unor faze depinde de concentraţia electronică a atomilor redată prin raportul dintre numărul total al electronilor de valenţă (n_e) şi numărul total al ato-

milor (n_a).Aceste faze poartă numele de <u>compuşi electronici</u> sau <u>faze Hume-Rothery</u>.De exemplu,în seria aliajelor cuprului cu metale din grupele II - VIII,în funcţie de concentraţia electronică, $c_e=n_e/n_a$,se formează trei tipuri de reţele şi anume:

-reţea c.c.i.,caracteristică β-alamei,pentru c_e= 21/14=1,48
pentru compuşi ca:$CuZn$,Cu_5Sn,Cu_3Al etc.

-reţea c.c.f.,caracteristică γ-alamei,pentru c_e=21/13=1,58
pentru compuşi ca:Cu_5Zn_8,Cu_3Sn_8, Fe_5Zn_2 etc

-reţea h.c.,caracteristică α-alamei,pentru c_e =21/12=1,78
pentru compuşi ca:$CuZn_3$,Cu_3Sn,Cu_3Fe etc.

Domeniile de stabilitate şi proprietăţile mecanice şi fizice ale celor trei tipuri de reţele sînt diferite.

<u>Clasificarea aliajelor</u>

Aliajele se clasifică în funcţie de numărul componenţilor şi după solubilitatea(miscibilitatea) reciprocă a componenţilor ce formează fazele sus-menţionate.

După numărul componenţilor,aliajele se clasifică în:

- aliaje binare,cu doi componenţi,ca de exemplu:Cu-Zn (alame), Cu-Sn(bronzuri),Ag-Au etc.
- aliaje ternare,cu trei componenţi ca de exemplu:Cu-Zn-Ni (alpaka),Fe-C-Mn, Fe-C-Cr etc.
- aliaje cuaternare,cu patru componenţi ca de exemplu:Cr-Al-Co-Fe (aliajul kanthal pentru rezistenţe electrice;
- aliaje polinare,cu mai mulţi componenţi,ca de exemplu oţelurile şi fontele aliate.

In funcţie de solubilitatea reciprocă a componenţilor în fază solidă şi în topitură,aliajele se clasifică astfel:

-aliaje cu componenţi solubili reciproc atît în fază solidă cît şi în topitură,De regulă,fazele formate sînt de tipul soluţiilor solide.Exemple: Cu - Ni, Cu - Ag, Fe - Co etc.

-aliaje cu componenţi solubili în orice proporţie în fază topită dar complet insolubili în fază solidă.Din această categorie de aliajel fac parte cele în care fazele formate sînt de tipul amestecurilor eutectice (Bi - Cd) sau a compuşilor intermetalici(Mg-Pb);

-aliaje cu componenţi solubili în topitură dar numai parţial solubili în fază solidă (aliaje cu lacune de miscibilitate).Exemple:Cu - Ag,Sn - Pb, Cr - Ni etc.In zona de miscibilitate a componenţilor se formează soluţii solide iar în lacună- amestecuri

eutectice sau compuşi intermetalici.Celelalte sisteme în care componenţii nu se dizolvă în topitură nu prezintă importanţă practică.În cele ce urmează vor fi luate în considerare aliajele binare.

2.3.2.4.2.Studiul aliajelor.Diagrame de echilibru

In general,studiul aliajelor se referă la determinarea componentelor şi a compoziţiei aliajelor,a naturii şi numărului de faze cît şi a transformărilor de faze.

Determinarea componentelor şi a compoziţiei aliajelor se realizează prin metodele specifice ale chimiei analitice calitative şi cantitative.

Determinarea naturii şi numărului de faze cît şi a transformărilor de faze este posibilă pe baza aplicării unor metode fizice cum ar fi:analiza termică,analiza microscopică (microscop metalografic),analiza roentgenografică etc.

Mult utilizată este metoda analizei termice care se bazează pe obţinerea şi interpretarea diagramelor de echilibru.

Construirea diagramelor de echilibru se bazează pe obţinerea curbelor de răcire ale metalelor pure cît şi ale amestecurilor (aliajelor)de diferite compoziţii.Curba de răcire se obţine urmărind variaţia temperaturii,la răcirea sistemului,în funcţie de timp :t = f(timp).Alura curbelor de răcire depinde de natura fazelor existente.Prin însumarea rezultatelor obţinute din curbele de răcire şi reprezentarea lor într-o diagramă t = f(compoziţie) se obţine diagrama de echilibru a aliajului.Succesiunea acestor operaţii constituie principiul analizei termice.

Diagramele de echilibru ale aliajelor se interpretează cu ajutorul legii (regulei) fazelor a lui Gibbs care stabileşte o relaţie între numărul gradelor de libertate sau varianţa sistemului (v),numărul componentelor (C) şi cel al fazelor (F).Relaţia stabileşte de fapt condiţiile de echilibru al sistemului considerat.

Conform legii fazelor,numărul maxim de faze ce pot coexista este cel mult egal cu C+2,adică: $F \leq C + 2$.In forma cea mai generală,legea fazelor se exprimă prin relaţia :

$$v = C + 2 - F \qquad (2\text{-}26)$$

Deoarece majoritatea proceselor metalurgice(topire,cristalizare etc.) se desfăşoară la presiunea atmosferică,p = 1 atm,relaţia (26-2) devine : $v = C + 1 - F$,formă sub care se aplică în in-

terpretarea diagramelor de echilibru.

Diagrama de echilibru a unui aliaj cu componenţi complet miscibili în topitură şi în stare solidă. Aliaje cu formare de soluţii solide

In acest caz, în sistemul respectiv se formează soluţii solide. De exemplu, sistemele: Cu-Ni, Bi-Sb, Au-Ag etc. se studiază pe baza diagramelor de tipul celei din fig.33.2.

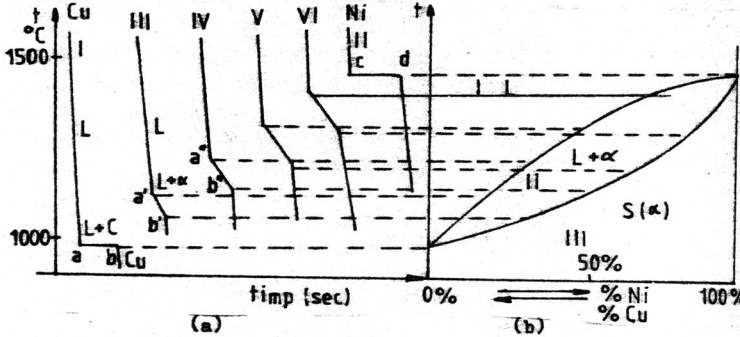


Fig.33.2
Analiza termică a aliajului Cu-Ni
a. Curbe de răcire ; b. diagrama de echilibru.

Pentru construirea diagramei de echilibru a aliajului Cu-Ni, se iau două eşantioane de Cu şi Ni, în stare pură, şi un anumit număr de aliaje Cu-Ni de compoziţii diferite. Cele "n" probe se încălzesc separat puţin peste temperaturile lor de topire şi, apoi, în procesul răcirii se urmăreşte variaţia temperaturii cu timpul exprimat în secunde. Pe baza datelor obţinute, se construiesc, în coordonate temperatură - timp, curbele de răcire : fig.33.2.a, care prezintă anumite particularităţi. Astfel, metalele pure se solidifică (topesc) la temperaturi constante iar pe curbele de răcire (I şi II) se observă apariţia unui palier, a-b respectiv c-d. Punctele a şi c reprezintă începutul solidificării iar b şi d - sfîrşitul solidificării.

Aliajele Cu-Ni se solidifică într-un interval de temperatură (a'-b', a"- b" etc.) prezentînd un punct de început de cristalizare şi un altul de sfîrşit de cristalizare, diferite de cele ale metalelor pure. Intervalul de temperatură de solidificare creşte pînă la atingerea unui raport de cca. 1Cu:1Ni.

Punctele de discontinuitate de pe curbele de răcire,ce corespund unor compoziţii bine determinate,sînt apoi proiectate pe diagrama temperatură - compoziţie ;fig.33.2.b.Unind punctele de început de solidificare se obţine curba lichidus;curba solidus se obţine prin unirea punctelor de sfîrşit de solidificare.Cele două curbe împart diagrama de echilibru în 3 regiuni:deasupra curbei lichidus aliajul se găseşte în stare lichidă (o singură fază);între curbele lichidus şi solidus se găsesc în echilibru topitura şi soluţia solidă α iar sub curba solidus se află o singură fază,soluţie solidă α .Faptul că cele două curbe nu se suprapun arată o compoziţie diferită a fazei topite faţă de faza solidă.Pentru o aceeaşi temperatură,topitura este mai bogată în componentul mai uşor fuzibil (Cu) decît faza solidă.

Prin aplicarea legii fazelor,se constată următoarele:

-In domeniul I există o singură fază,topitura;deci:F=1,C=2 şi v = C + 1 -F = 2.Sistemul este divariant,are două grade de libertate astfel că se poate modifica atît temperatura cît şi compoziţia fără ca numărul şi natura fazelor să se schimbe.

-In domeniul II există 2 faze,topitura şi soluţia solidă α; deci:F=2,C=2 şi V = 1.Sistemul este univariant;nu se poate modifica decît un singur parametru.

-In domeniul III,C=2,F=1 şi v = 2;sistemul este divariant.

De menţionat că prin analiză termică se determină condiţiile de echilibru pentru a obţine numai acele faze care posedă proprietăţile mecanice şi fizice dorite.In acest sens,prezenţa soluţiilor solide influenţează în special proprietăţile fizice ale aliajelor (conductibilitate electrică,magnetism etc.)De exemplu,variaţia rezistivităţii unui aliaj binar A-B,cu formare de soluţii solide,în funcţie de compoziţie,urmează o curbă ce prezintă un maxim ce corespunde aproximativ la compoziţia :50% A - 50% B.

Diagrama de echilibru a unui aliaj cu componenţii miscibili în topitură dar nemiscibili în stare solidă. Aliaje cu formare de amestecuri eutectice

Principiul analizei termice este acelaşi ca şi pentru cazul precedent.Rezultatele aplicării acesteia,pentru sistemul Bi - Cd, conduce la diagrama de echilibru reprezentată în fig.34.2.

Curbele de răcire ale metalelor pure,Bi şi Cd,prezintă alura curbelor I şi II cu palier.Curba de răcire a aliajului cu

compoziţia eutectică (60% Bi - 40% Cd) ne indică,ca şi în cazul

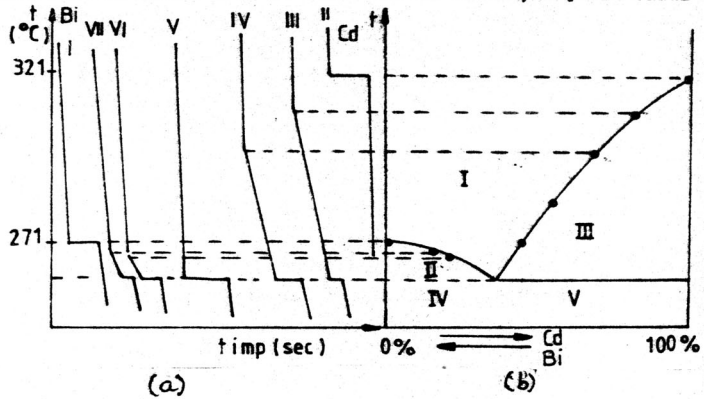


Fig.34.2
Analiza termică a unui aliaj cu formare de eutectic(Bi-Cd);a.curbe de răcire;b.diagrama de echilibru.

metalelor pure,că temperatura rămîne constantă pe toată durată separării eutecticului în stare solidă (curba V) dar că aceasta este inferioară punctelor de topire ale celor două metale.La aliajele cu exces de Bi (III şi IV) sau de Cd (VI şi VII) faţă de compoziţie eutectică, apar două puncte de discontinuitate;primul corespunde începutului separării metalului în exces faţă de compoziţia eutectică iar cel de al doilea - separării amestecului eutectic.De menţionat că temperatura la care începe separarea cristalelor metalului în exces scade de la extremităţi către compoziţia eutectică iar lungimea palierului ce corespunde separării eutecticului este proporţională cu cantitatea de eutectic ce separă din fiecare aliaj.Unind proiecţiile punctelor de început de cristalizare a metalului în exces şi proiectînd linia eutecticului pe diagrama t = f(compoziţie) se obţin curbele lichidus (L) şi solidus (S) care împart diagrama de echilibru în 5 domenii:

Domeniul I:cei doi componenţi,Bi şi Cd (C=2) se găsesc în fază topită (F=1) şi deci V = 2.Sistemul este divariant.

Domeniul II:coexistă 2 faze,topitura şi cristale de Bi (exces faţă de compoziţia eutectică).Aşadar,v=1;sistemul este univariant.

Domeniul III:coexistă 2 faze:topitura şi cristale de Cd; v =1.

Domeniile IV şi V :coexistă două faze solide cu v=1.

In punctul E avem coexistenţa a 3 faze:topitură + cristale de Bi + cristale de Cd; C=2 şi deci v = 0.In punctul E,numit punct triplu,sistemul este zerovariant (invariant);nu se poate modifica nici un parametru fără ca sistemul să nu-şi modifice numărul fazelor.

In general,rezistivitatea aliajelor du formare de eutectic variază liniar,fiind intermediară celor două metale pure.In schimb ele prezintă avantajul obţinerii unor aliaje uşor fuzibile cu aplicaţii în practică (Bi-Sb,Sn-Pb ca aliaje de lipit).Pe de altă parte,aliajele cu formare de eutectic prezintă bune proprietăţi de turnare.

Diagramele de echilibru ale celorlalte tipuri de aliaje (cu formare de compuşi intermetalici şi cu lacune de miscibilitate) prezintă unele elemente comune cu cele prezentate în cele două tipuri de diagrame.Astfel,pe diagrama de echilibru a unui aliaj cu formare de compuşi intermetalici se surprinde unul sau mai multe maxime,în funcţie de numărul compuşilor formaţi,ce rezultă din asocierea a două diagrame cu formare de eutectic.

3.PROPRIETATILE CHIMICE ALE METALELOR

3.1.Generalităţi

Proprietăţile chimice ale elementelor sînt funcţie de configuraţia electronică a atomilor lor.Ele variază deci periodic cu numărul atomic Z,aşa cum variază dealtfel şi structura electronică a atomilor.

Dintre proprietăţile chimice ale elementelor metalice ,cele mai importante sînt: caracterul electrochimic,valenţa şi starea de oxidare (valenţa electrochimică),caracterul acido-bazic al compuşilor de tipul oxizilor,hidroxizilor şi oxoacizilor,caracterul redox al compuşilor metalici etc.

Ansamblul proprietăţilor chimice şi electrochimice ale metalelor constituie <u>funcţia metalică</u>.

<u>Metalele sînt elemente electropozitive</u>,adică în interacţiile cu alte elemente sau compuşi,cedează uşor electronii de valenţă şi trec în ioni pozitivi :

$$M \rightleftharpoons M^{n+} + n\ e^-$$

Caracterul electropozitiv al metalelor implică potenţiale de ionizare coborîte ale atomilor respectivi care sînt corelate

cu valori mici ale electronegativităţii (X);metalele prezintă valori ale electronegativităţii $X < 2,1$.

In grupele principale ale sistemului periodic,potenţialul de ionizare scade cu creşterea numărului atomic Z.In perioade,tendinţa generală constă în creşterea potenţialului de ionizare cu numărul atomic.In seriile metalelor tranziţionale,potenţialul de ionizare creşte uniform şi progresiv cu numărul atomic.Electronegativitatea urmează aceeaşi variaţie ca şi potenţialul de ionizare.Aşadar metalele cele mai electropozitive,adică cele cu electronegativităţile cele mai mici,vor fi situate în grupa a I-A; franciul,Fr,este cel mai electropozitiv.Metalele cele mai slab electropozitive se găsesc în grupa a VIII (Pt,Rh,Pd).

Valenţa şi starea de oxidare a atomilor metalici

Noţiunea clasică de valenţă reflectă capacitatea de combinare a elementelor,adică capacitatea de a forma una sau mai multe electrovalenţe sau covalenţe.O covalenţă constă din suprapunerea a două orbitale atomice,pure sau hibride,cu formarea a două orbitale moleculare,unul de legătură şi altul de antilegătură.Covalenţele pot fi simple (σ) sau multiple (σ-π, σ-2π etc.)

Electrovalenţa sau valenţa ionică este dată de numărul electronilor cedaţi sau acceptaţi de atomul unui element.Metalele prezintă electrovalenţe pozitive.Astfel ,metalele din grupa a I-A prin cedarea unicului electron de valenţă formează ionii M^+;deci metalele alcaline sînt elemente monovalente (+1).Metalele alcalinopămîntoase dau ioni M^{2+} şi sînt deci divalente etc.

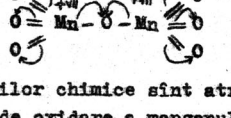
Starea de oxidare (număr de oxidare,grad de oxidare) a unui element dintr-o combinaţie este sarcina pozitivă sau negativă pe care ar avea-o atomii dacă s-ar considera combinaţia formată numai din ioni.Ea se calculează în funcţie de electronegativităţile atomilor din combinaţia respectivă.

In compuşii ionici,starea de oxidare (notată cu cifre arabe) este egală cu electrovalenţa elementelor.De exemplu,pentru ionii metalici monovalenţi,M^+,starea de oxidare este +I;pentru ionii M^{2+},S.O = +II etc.

Starea de oxidare a atomilor metalelor în stare elementară este 0.

In compuşii covalenţi,stările de oxidare ale metalelor sînt de regulă pozitive;starea de oxidare este egală cu sarcina pozitivă care rămîne pe atomul metalic cînd fiecare pereche de elec-

-troni este atribuită elementului mai electronegativ dintre cei doi atomi care participă la formarea legăturii chimice. Astfel, în compusul Mn_2O_7, cu structura moleculară redată mai jos, deoarece



electronii legăturilor chimice sînt atribuiţi atomilor de oxigen rezultă că starea de oxidare a manganului este +VII.

Starea de oxidare a unui metal se manifestă în reacţia lui cu alte elemente şi este funcţie de numărul electronilor de valenţă. Metalele, cu excepţia celor din blocul s şi a unor metale tranziţionale (Zn, Cd, Sc, Y, La) pot prezenta mai multe stări de oxidare, iar cea maximă este egală cu numărul grupei sistemului periodic din care face parte (cu excepţia elementelor grupei a I-B la care starea de oxidare maximă este +III). Starea de oxidare maximă atinge deci valoarea +VIII (la elementele grupai a VIII).

Variabilitatea stărilor de oxidare devine caracteristică în special la atomii elementelor tranziţionale, întrucît la formarea legăturilor chimice, atomii lor pot participa atît cu orbitale s cît şi cu orbitale d. De exemplu, Mn cu structura electronică periferică: $3d^5 4s^2$, poate prezenta următoarele stări de oxidare: +II ($3d^5$), +III($3d^4$), +IV($3d^3$), +VI ($3d^1$), +VII($3d^0$).

Cu toate că metalele pot prezenta în compuşii lor stări de oxidare multiple, una dintre acestea este de multe ori, cea mai stabilă, comună. Astfel, metalele din grupele II-A şi III-A, cu excepţia Tl, prezintă stările de oxidare cele mai stabile +II respectiv +III.

Stările de oxidare maxime ale metalelor se realizează în compuşii lor cu nemetalele puternic electronegative ca F_2 şi O_2 şi prezintă un grad înalt de covalenţă.

Caracterul acido-bazic al compuşilor metalelor

Există un paralelism între caracterul electropozitiv al unui metal şi caracterul acido-bazic al compuşilor săi de tipul oxizilor, hidroxizilor şi oxoacizilor.

Compuşii metalici susceptibili de a funcţiona ca acizi sau ca baze pot fi redaţi printr-o formulă generală care conţine grupul de legături ....M - O - H. Compusul metalic se va comporta diferit în funcţie de tăria relativă a celor două legături, M - O şi O - H. Dacă legătura O - H este mai puternică decît M - O, compu-

sul va disocia ca bază :

$$M(OH)_n \rightleftharpoons \left[M(OH)_{n-1}\right]^+ + OH^- ;$$

$$\vdots$$

$$M(OH)^{+(n-1)} \rightleftharpoons M^{+n} + OH^-$$

Acest fenomen are loc cînd $X_M \ll X_H$ (X_H=2,1),ceea ce conduce la ruperea heterolitică a legăturii M — O — H.Este cazul metalelor puternice electropozitive:metale alacline şi alcalino-pămîntoase. Dacă din contra,legătura M — O este mai puternică decît legătura O — H,cînd $X_M > X_H$,compusul va disocia ca acid.Este cazul nemetalelor (prin excelenţă) şi a unor metale mai puţin active,în stări înalte de oxidare ,cum ar fi : Mn(VII), Cr(VI),V(V) etc.:

$$M - O - H \rightleftharpoons MO^- + H^+$$

Cu creşterea stării de oxidare,creşte atît electronegativitatea cît şi repulsia protonului şi deci caracterul acid.

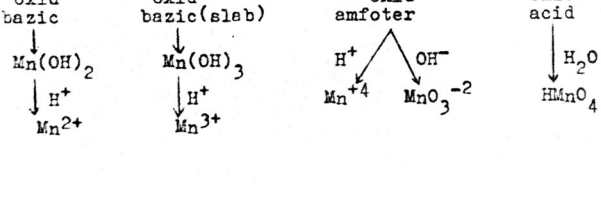
O poziţie intermediară o prezintă compuşii amfoteri care pot functiona atît ca acizi cît şi ca baze în funcţie de natura acido-bazică a partenerilor de reacţie.Este cazul compuşilor de Al(III), Zn(II),Mn(IV) etc.De exemplu,pentru Al(III) vom avea următoarele scheme de reacţie :

Caracter bazic: $Al(OH)_3 + 3\,HCl = AlCl_3 + 3\,H_2O$

Caracter acid : $Al(OH)_3 + NaOH = Na\left[Al(OH)_4\right]$

Caracterul acido-bazic al compuşilor metalici urmează în general variaţia caracterului electropozitiv al metalelor.Astfel, caracterul bazic creşte în grupă odată cu creşterea numărului atomic şi scade în perioade odată cu creşterea aceluiaşi parametru.Caracterul acid variază în sens invers caracterului bazic.

In privinţa dependenţei caracterului acido-bazic al compuşilor metalici de starea de oxidare a atomului metalic,stările joase de oxidare favorizează caracterul bazic în timp ce stările înalte favorizează caracterul acid.Stările intermediare de oxidare conduc ,adesea,la amfoterism.De exemplu,pentru oxizii manganului vom avea următoarele corelaţii:



Pentru compuşii oxigenaţi ai metalelor şi nemetalelor de tipul oxoacizilor, tăria acidă poate fi apreciată în funcţie de nişte consideraţii generale valabile pentru compuşii cu formula generală: H_mXO_n, unde X poate fi un atom metalic sau nemetalic. Aciditatea acestor compuşi se apreciază în funcţie de "sarcina formală" (s.f.) a atomului central X. Sarcina formală a atomului central X este dată de diferenţa n-m corespunzătoare formulei echivalente $(HO)_mXO_{n-m}$, unde n-m reprezintă diferenţa dintre numărul atomilor de oxigen legaţi de atomul central prin covalenţe simple şi cel al atomilor de oxigen legaţi prin legături dative sau duble. Din studiul efectelor electronice, se constată că o legătură H-O-X nu contribuie la sarcina formală a atomului central întrucît electronii atomului de oxigen sînt repartizaţi uniform între H şi X, în timp ce o legătură $X \rightarrow O$ contribuie cu +1 la sarcina formală a atomului central : $H - O - X \xrightarrow{+1} O$

Cu cît sarcina formală a atomului central este mai mare cu atît şi atracţia atomului de hidrogen din sistemul H-O-X este mai mare şi în consecinţă legătura H-O mai slabă iar acaracterul acid al compusului este mai pronunţat. De exemplu, în seria unor oxoacizi, vom avea următoarele corelaţii:

H_3BO_3 $(HO)_3BO_0$;n-m=0;s.f.=0;acid foarte slab;

H_2CO_3 $(HO)_2CO_1$;n-m=1;s.f.=1;acid slab;

HNO_3 $(HO)_1NO_2$;n-m=2;s.f.=2;acid tare;

$HClO_4$ $(HO)_1ClO_3$;n-m=3;s.f.=3;acid tare;

$HMnO_4$ $(HO)_1MnO_3$;n-m=3;s.f.=3;acid foarte tare

Caracterul acido-bazic al compuţilor metalici poate fi definit şi pe baza teoriei electronice a lui Lewis. Conform acesteia, un acid Lewis este o substanţă capabilă să accepte o pereche de electroni în timp ce o bază Lewis este o substanţă capabilă de a ceda o pereche de electroni. In acest sens, compuşii metalici posedă în general caracter de acid Lewis. In calitate de acceptori de electroni, ionii metalici funcţionezaă ca generatori de combinaţii complexe. Caracterul acceptor al unui compus metalic creşte cu creşterea stării de oxidare a atomului metalic: $M^{m+} > M^{n+}$, cu condiţia ca $m > n$.

3.2. Caracterul reducător al metalelor. Seria de activitate a metalelor

Metalele prezintă caracter electropozitiv - atomii lor au tendința de a ceda electroni din straturile de valență și trec astfel sub formă de ioni pozitivi: $M \rightleftharpoons M^{n+} + n\ e^-$.

Tendința metalelor de a se oxida, prin pierdere de electroni conferă, acestora caracter reducător. Așadar, funcția metalică este cea de reducător. Cu cît caracterul reducător este mai mare cu atît metalele sînt mai active (reducătoare) din punct de vedere chimic.

Metalele își manifestă caracterul reducător în reacție cu oxidanții, care acceptă electroni; rol de oxidant îl pot avea nemetalele (O_2, X_2, S etc.), apa, ionul H^+ cît și ionii altor metale mai puțin electropozitive.

Pe baza unor reacții ale metalelor cu ionii altor metale - reacții de deslocuire, se pot face unele considerații cu privire la activitatea (caracterul reducător) al metalelor. Pe baza unor astfel de reacții, Volta și Beketov au stabilit așa numita "serie de activități a metalelor". Această serie a fost apoi fundamentată pe baza potențialului standard de electrod și a fost denumită "seria tensiunilor electrochimice". O parte din seria de activități a metalelor este redată mai jos:

$$\underset{\text{activitate (caracter reducător)}}{\longleftarrow} \quad Li, K, Ca, Na, Mg, Al, Mn, Zn, Fe, Ni, Sn, Pb, H, Cu, Hg, Ag, Au, Pt$$

Variația activității metalelor se analizează pe baza procesului:

$$M \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} M^{n+} + n\ e^-$$

In seria de mai sus, de la stînga la dreapta, scade tendința de realizare a reacției directe (1) și crește cea de realizare a reacției inverse (2). Așadar, în același sens ($\longrightarrow$) scade și activitatea chimică a atomilor metalici.

Concluziile ce se desprind pe baza acestei serii de activitate se referă la următoarele aspecte:

- Cu cît metalul se află mai la începutul seriei, cu atît el este mai activ, mai reducător;
- Intre metalele din serie există următoarea relație: metalul mai activ reduce ionii metalelor mai puțin active care-l urmează în serie;
- Metalele care se află în serie în stînga hidrogenului pot reduce ionii H^+ din acizi diluați;

- Primele metale din serie sînt atît de active (Li,K,Na,Ca) încît reacţionează vehement cu apa,cu degajare de hidrogen:

$$2\ K + 2\ H_2O = 2\ KOH + H_2$$

In natură,aceste metale nu se găsesc decît sub formă combinată.

- Un alt grup de metale,cum ar fi: Zn,Fe,Ni,Sn,Pb sînt suficient de active şi descompun apa numai la încălzire :

$$3\ Fe + 4\ H_2O = Fe_3O_4 + 4\ H_2$$

O parte dintre aceste metale se găsesc în natură şi sub formă nativă.

- Un alt grup de metale,situate după hidrogen,cum ar fi:Cu, Hg,Ag nu descompun apa şi reacţionează numai cu acizii oxidanţi HNO_3 conc,H_2SO_4) fără degajare de hidrogen :

$$3\ M + 8\ HNO_3 = 3\ M(NO_3)_2 + 2NO + 2H_2O$$

Aceste metale (nobile şi seminobile) se găsesc în natură,frecvent,în stare nativă.

3.3.Echilibre redox cu participarea atomilor metalici şi a ionilor lor

In ceea ce priveşte echilibrele redox,acestea implică reacţii dintre atomi,ioni sau molecule care decurg cu transferul electronilor între reactanţi.

Reacţiile redox pot fi considerate ca suma a două procese sau semireacţii :

a.un proces de oxidare (cedare de electroni):$M = M^{n+} + ne^-$; în care M ca reducător (red_1) trece în formă oxidată (ox_1), cele două forme făcînd parte din cuplul redox notat ox_1/red_1;

b.un proces de reducere (acceptare de electroni):$X + ne^- = X^{n-}$, cînd X ca oxidant(ox_2)trece în forma redusă (red_2),X^{n-} ,cele două forme făcînd parte din alt cuplu redox notat ox_2/red_2.

Astfel,la asocierea a două cupluri redox ,ox_1/red_1 şi ox_2/red_2,este posibil un proces redox global redat prin ecuaţia generală :

$$a\ red_1 + b\ ox_2 \rightleftharpoons c\ ox_1 + d\ red_2 \qquad (1.3)$$

unde:a,b,c,şi d sînt coeficienţii stoechiometrici ai ecuaţiei reacţiei chimice.Deci cele două procese elementare,de oxidare şi de reducere,se petrec simultan;în sistem nu apar electroni liberi.Sensul echilibrului (1.3.) depinde de natura şi tăria reducătorilor şi oxidanţilor şi de condiţiile de reacţie (concentraţia reactanţilor,temperatură,pH etc.).

3.3.1.Tăria oxidanților și a reducătorilor

Tăria oxidanților și a reducătorilor poate fi apreciată calitativ și evaluată cantitativ.

Aprecierea calitativă se face pe baza parametrului electronegativitate.In acest sens,caracterul reducător al unui metal va fi cu atît mai pronunțat cu cît electronegativitatea lui este mai mică.Metalele alcaline și alcalino-pămîntoase vor reprezenta reducătorii cei mai puternici în timp ce metalele nobile sînt reducători mai slabi.In mod asemănător,caracterul oxidant al nemetalelor va fi cu atît mai pronunțat cu cît electronegativitățile lor sînt mai ridicate (F>O>Cl ...).

Pe de altă parte,se știe că rolul de oxidant sau de reducător poate fi jucat și de compușii metalelor și nemetalelor în diferite stări de oxidare.In general,stările înalte de oxidare ale metalelor,care corespund unor valori mari ale electronegativităților, conferă compușilor respectivi caracter oxidant.Este cazul unor compuși cu Cr(VI), Mn(VII),care reacționează cu o serie de reducători:de exemplu :

$$2\ KMnO_4 + 10\ FeSO_4 + 8H_2SO_4 = 2MnSO_4 + 5Fe_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 8H_2O$$

Stările joase de oxidare ale metalelor (sau nemetalelor) imprimă(în funcție de stabilitatea acestor stări de oxidare)compușilor caracter reducător,ca de exemplu: $CrCl_2$, $FeSO_4$,H_2S,NH_3,HJ etc.

Normal,în stări intermediare de oxidare,compușii metalici pot funcționa atît ca reducători cît și ca oxidanți - funcție de caracterul redox al partenerilor de reacție .Este cazul unor compuși ca: Cr_2O_3, MnO_2,MnO_4^{2-} etc).De exemplu,pentru Cr_2O_3 vom avea următoarele reacții redox:

Ca oxidant: $Cr_2O_3 + 2\ Al = 2\ Cr + Al_2O_3$;

Ca reducător : $2\ Cr_2O_3 + 4Na_2CO_3 + 3\ O_2 = 4\ Na_2CrO_4 + 4CO_2$

Evaluarea cantitativă a tăriei reducătorilor și oxidanților se realizează pe baza a doi parametri și anume:constanta de echilibru a procesului redox (K) și potențialul standard de electrod ($\mathcal{E}^0$). Astfel,pentru echilibrul :

$$red_1 \rightleftarrows ox_1 + e^- \qquad (2.3)$$

constanta de echilibru va fi : $K_1 = \dfrac{[ox_1][e^-]}{[red_1]}$

Deoarece,în soluție,nu pot exista electroni liberi,concentrația $[e^-]$ nu este măsurabilă și deci K_1 nu poate fi determinată experi-

mental ca o mărime absolută. De aceea se folosesc constante relative care joacă, în realitate, același rol ca și cele absolute. Pentru aceasta se alege un cuplu redox de referință, ox_o/red_o, ce este implicat în procesul:

$$red_o \rightleftharpoons ox_o + e^- \qquad (3.3)$$

cu constanta absolută de echilibru: $K_o = \frac{[ox_o][e^-]}{[red_o]}$. Un astfel de cuplu de referință este cuplul $H^+/1/2\ H_2$ ce generează procesul: $1/2\ H_2 \rightleftharpoons H^+ + e^-$, pentru care K_o este considerată convențional egal cu unitatea (1) în orice condiții experimentale. În acest sens, prin asocierea celor două cupluri (2.3) și (3.3), rezultă echilibrul global:

$$red_1 + ox_o \rightleftharpoons ox_1 + red_o \qquad (4.3)$$

ce prezintă o semnificație fizică reală, caracterizat de constanta de echilibru K:

$$K = \frac{[ox_1][red_o]}{[red_1][ox_o]}$$

Întrucît $K_1/K_o = \frac{[ox_1][red_o]}{[red_1][ox_o]}$, rezultă că: $K = K_1/K_o$. Prin cologaritmare se obține expresia echivalentă: $pK = pK_1 - pK_o$. Cum $K_o=1$, $pK_o=0$ și deci $pK=pK_1$. În aceste condiții, constanta echilibrului (4.3), cu semnificație fizică, este egală cu constanta cuplului considerat (K_1) pentru echilibrul (2.3), raportată la constanta cuplului de referință $K_o=1$. Astfel, constanta K_1 devine măsurabilă experimental.

În practică, însă, interesează constanta de echilibru pentru procesul redox global de forma:

$$red_1 + ox_2 \rightleftharpoons ox_1 + red_2 \qquad (5.3)$$

În acest caz, echilibrul (5.3) se descompune în două reacții redox, raportate, fiecare în parte, la cuplul redox de referință:

$red_1 + ox_o \rightleftharpoons ox_1 + red_o$, cu constanta K_1, și

$red_o + ox_2 \rightleftharpoons ox_o + red_2$, cu constanta $1/K_2$

De aici, constanta echilibrului (5.3) va fi:

$$K = \frac{[ox_1][red_2]}{[red_1][ox_2]} = \frac{K_1}{K_2} \quad \text{sau} \quad pK = pK_1 - pK_2.$$

Astfel, constanta K caracterizează interacția dintre cele două cupluri redox, ox_1/red_1 și ox_2/red_2, iar K_1 și K_2 - tăria oxidantului și reducătorului din cele două cupluri implicate în procesul redox global (5.3). Așadar, cu cît K_1 al unui cuplu redox are o valoare mai mare cu atît și reducătorul cuplului este mai puternic și oxidantul mai slab și invers. Pe de altă parte, cu cît constanta echilibrului global, K, este mai mare, deci cu cît $K_1 > K_2$, cu atît și echilibrul (5.3) este mai deplasat către dreapta și

invers.

Cea de a doua modalitate de evaluare cantitativă a tăriei reducătorilor şi a oxidanţilor se referă la utilizarea unor parametri ca potenţialul standard de electrod, $\mathcal{E}^{\circ}$, ce caracterizează sistemele electrochimice simple de tipul electrozilor şi a forţei (tensiunii) electromotoare, E, ce caracterizează sistemele electrochimice complexe de tipul celulelor (elementelor) galvanice.

Există, de asemenea, o serie de relaţii între constantele de echilibru ale proceselor redox şi parametrii sus-menţionaţi ce oferă o imagine mai clară asupra posibilităţii producerii unui proces redox în sistemele cu participarea unor specii chimice metalice sau nemetalice.

3.3.2. Electrozi şi procese de electrod

In general, un electrod se obţine prin asocierea fizică a formelor redusă şi oxidată ale aceluiaşi element, realizîndu-se astfel un sistem electrochimic simplu compus dintr-o fază conductoare ionic şi o altă fază conductoare electronic.

Tipuri de electrozi. Cel mai simplu electrod este cel constituit dintr-un fir (placă) metalic (ă), M°, cufundat(ă) în soluţia ionilor săi, M^{n+}. Acesta este un electrod metalic, notat M^{n+}/M, căruia i se asociază procesul de electrod : $M \rightleftarrows M^{n+} + n\ e^{-}$; fig.1.3.a.

Un al doilea tip de electrod îl constituie electrodul de gaz folosit în special sub forma electrodului normal de hidrogen (ENH); fig.1.3.b. Electrodul normal de hidrogen este format

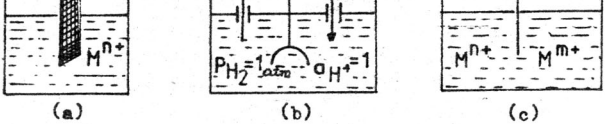


Fig.1.3

Tipuri de electrozi de speţa a I-a: a. electrod metalic; b. electrod de gaz (ENH); c. electrod redox.

dintr-un fir de platină acoperit cu un strat poros de platină, cufundat într-o soluţie de H_2SO_4, cu activitatea ionilor H^+ egală cu unitatea, $a_{H^+} = 1$. Prin soluţie se trece un curent de hidrogen pur sub o presiune constantă de p=1atm, la 25°C. In acest sistem procesul de electrod este reprezentat prin ecuaţia :

$$H_2 \rightleftarrows 2\ H \rightleftarrows 2\ H^+ + 2\ e^-$$

iar electrodul se notează simbolic: $2\ H^+/H_2,Pt$.

Un al treilea tip de electrozi, denumiți <u>electrozi redox</u> se obține prin scufundarea unui fir de metal nobil (Pt,Au) într-o soluție apoasă ce conține atît forma oxidată cît și redusă ale aceluiași element metalic sau nemetalic; fig.1.3.c. Electrodul redox se notează astfel : $M^{m+},M^{n+}/Pt$ și i se asociază procesul de electrod : $M^{m+} + (m-n)\ e^- \rightleftarrows M^{n+}$

Mai există, înafara electrozilor sus-menționați (electrozi de speța a I-a) și alte tipuri asupra cărora nu se va insista întrucît depășește cadrul cursului de față.

Electrozii se pot asocia între ei cînd rezultă sisteme electrochimice mai complexe de tipul celulelor galvanice sau a celulelor de electroliză.

<u>Procese de electrod. Potențial standard de electrod</u>

Fenomenele care se produc la suprafața electrozilor sau în imediata lor vecinătate poartă numele de procese de electrod.

Prima teorie cantitativă a proceselor de electrod - aplicată mai întîi la electrozii metalici, a fost dată de Nernst (1890). Ea se bazează pe următoarele postulate :

1. La interfața metal-soluția ionilor săi apare o diferență de potențial ce reprezintă sensul fizic al potențialului de electrod.

2. Potențialul de electrod se datorește unui schimb de ioni între metal și soluție;

3. Forțele de schimb sînt : presiunea electrolitică de dizolvare a metalului (p) și presiunea osmotică a soluției (π).

Ipotezele enunțate mai sus au permis lui A. Nernst să descrie calitativ apariția unei diferențe de potențial la interfața metal-soluție și să deducă o relație cantitativă care exprimă această diferență de potențial și compoziția soluției.

Așadar, într-un electrod metalic apar două tendințe. Pe de o parte atomii metalici trec în soluție sub formă de ioni pozitivi (presiune de dizolvare p) iar pe de altă parte ionii din soluție manifestă tendința de a se depune pe placa metalică sub formă de M^0 (presiune osmotică π). În funcție de relația dintre p și π apar următoarele trei situații:

a. $p > \pi$: va avea loc o trecere privilegiată a ionilor metalici din metal spre soluție ceea ce face ca metalul să dobîndească o încărcare negativă iar soluția - în imediata sa vecinătate, se va încărca pozitiv. Este cazul metalelor cu tendință pronunțată de a

ceda electroni - metale active, cu procesul asociat: $M \rightleftarrows M^{n+} + n\,e^-$;

b. $p < \pi$; va avea loc o trecere privilegiată a ionilor metalici din soluţie pe suprafaţa metalului ceea ce determină ca metalul să se încarce pozitiv iar soluţia- negativ. Este cazul metalelor mai puţin active care se reduc relativ uşor: $M^{n+} + ne^- = M^0$;

c. $p = \pi$, corespunde unei stări de echilibru.

Pe baza proceselor care au loc în cazurile a şi b se trage concluzia că diferenţa de potenţial rezultată datorită repartizării neuniforme a sarcinilor electrice va accelera procesul lent (presiunea osmotică pentru primul caz sau presiunea de dizolvare -pentru cel de al doilea caz) şi va frîna procesul rapid, pînă la stabilirea unui echilibru cînd potenţialul va prezenta o anumită valoare, constantă. În acest caz, vitezele de trecere a ionilor în sensul soluţie $\longrightarrow$ metal ($\vec{I}$) şi metal $\longleftarrow$ soluţie ($\overleftarrow{I}$) devin constante şi egale în valoare absolută cu curentul de schimb I_o:

$$\vec{I} = \overleftarrow{I} = I_o \qquad (6.3)$$

În aceste condiţii, lucrul osmotic, $W_{osm.} = RT \ln p/\pi$ va fi compensat de lucrul electric, $W_{el.} = -nF\mathcal{E}$, unde n=numărul de sarcini electrice ale particulei; $\mathcal{E}$=potenţialul Nernst; F =numărul lui Faraday (96.500 C).

Deci dacă $W_{osm.} = W_{el.}$, rezultă că: $\mathcal{E} = -\frac{RT}{nF} \ln \frac{p}{\pi}$.

Deoarece în teoria osmotică a lui Nernst, potenţialul la interfaţa metal-soluţie se identifică cu potenţialul de electrod, $\mathcal{E}_{LM}$, se poate scrie relaţia: $\mathcal{E}_{LM} = -RT \ln p/\pi$. Ţinînd cont de relaţia $\pi V = nRT$ şi $\pi = RTC_{M^{n+}}$ se obţine expresia echivalentă:

$$\mathcal{E}_{LM} = -\frac{RT}{nF} \ln \frac{p}{RTC_{M^{n+}}} = -\frac{RT}{nF} \ln \frac{p}{RT} + \frac{RT}{nF} \ln C_{M^{n+}} \qquad (7\text{-}3)$$

Dacă $C_{M^{n+}} = 1$ M, obţinem: $\mathcal{E}_{LM} = -\frac{RT}{nF} \ln \frac{p}{RT} = \mathcal{E}^o_{LM}$, unde $\mathcal{E}^o_{LM}$ reprezintă potenţialul normal de tip Nernst. Astfel, în locul expresiei (7-3) se poate scrie relaţia:

$$\mathcal{E}_{LM} = \mathcal{E}^o_{LM} + \frac{RT}{nF} \ln C_{M^{n+}} \qquad (8\text{-}3)$$

expresie care poartă numele de ecuaţia lui Nernst.

Teoria lui Nernst valabilă numai pentru electrozi metalici a fost ulterior îmbunătăţită şi dezvoltată pe baze moderne. Astfe Peters (1898) arată că bazat pe ipotezele lui Nernst se pot obţine ecuaţii valabile şi pentru alte tipuri de electrozi

iar Butler (1924), Volmer şi alţii au reuşit să deducă pa cale cinetică, ecuaţii valabile pentru toate tipurile de electrozi, în care concentraţiile [ox] şi [red] au fost înlocuite cu activităţile corespunzătoare (a = f.c).

In general, calculul potenţialului de elstrod se bazează pe ecuaţia lui Nernst. Astfel, pentru un electrod de forma ox/red, se va utiliza relţia:

$$\mathcal{E}_{ox/red} = \mathcal{E}^{o}_{ox/red} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}}$$

In cazul electrozilor metalici, $a_{red} = a_M = 1$, şi după convertirea $\ln \longrightarrow \lg$, se obţine următoarea expresie:

$$\mathcal{E}_{M^{n+}/M} = \mathcal{E}^{o}_{M^{n+}/M} + \frac{0,059}{n} \lg a_{M^{n+}}$$

Pentru electrodul de hidrogen se utilizează relaţia:

$$\mathcal{E}_{H^+/1/2H_2} = \mathcal{E}^{o}_{H^+/1/2H_2} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{H^+}}{pH_2^{1/2}}$$

Pentru electrozii redox de tipul: $M^{m+}, M^{n+}/Pt$, cu $m > n$, vom avea expresia: $\mathcal{E}_{M^{m+}/M^{n+}} = \mathcal{E}^{o}_{M^{m+}/M^{n+}} + \frac{0,059}{m-n} \lg \frac{a_{M^{m+}}}{a_{M^{n+}}}$

Potenţialele de electrod, pozitive sau negative, se exprimă în volţi (V).

Determinarea experimentală a potenţialelor standard de electrod se realizează în cadrul unor sisteme electrochimice complexe de tipul celulelor galvanice, obţinute prin asocierea electrodului al cărui potenţial urmează să fie determinat cu un electrod de referinţă al cărui potenţial este prin convenţie cunoscut şi egal cu 0. Un astfel de electrod de referinţă este electrodul normal de hidrogen (ENH) cu $\mathcal{E}^{o}_{H^+/1/2H_2} = 0,00$ V.

Asocierea a doi electrozi poate genera două tipuri de sisteme:

1. Sistemul electrochimic format din cei doi electrozi implică un proces spontan, cu $\Delta G < 0$, de transformare a energiei reacţiilor chimice în energie electrică. In acest caz se realizează un <u>element (celulă) galvanic (ă)</u> capabil(ă) de a genera curent electric. Prin asocierea mai multor elemente galvanice se obţin <u>pilele galvanice</u>.
2. Sistemul electrochimic format din cei doi electrozi nu implică un proces spontan pentru că variaţia energiei libere Gibbs este pozitivă: $\Delta G > 0$. Intr-un asemenea sistem, se poate realiza un proces chimic, forţat, sub acţiunea curentului electric provenit de la o sursă exterioară. Un astfel de

sistem reprezintă o celulă de electroliză (electrolizor) în care energia electrică este transformată în energie chimică.

3.3.3. Elemente - pile galvanice

In sensul larg al cuvîntului, prin element galvanic se înţelege o succesiune de faze conductoare, în contact două cîte două, dintre care cel puţin una este un conductor ionic (electrolit), fazele terminale, de tipul conductorilor electronici, fiind denumite poli sau electrozi.

In sensul strict al cuvîntului, asocierea mai multor elemente galvanice sub forma unei pile galvanice reprezintă o combinaţie de faze susceptibile de a produce curent electric pe baza unor modificări fizice sau chimice interne.

Cînd forţa motrice a producerii energiei electrice constă dintr-o serie de procese fizice care au loc în sistem, sistemele poartă numele de pile fizice (alotropice, de gravitaţie etc.).

Cînd forţa motrice, generatoare de curent electric, se bazează pe procese chimice - procese de electrod, care au loc în sistemul respectiv, acesta constituie o pilă chimică.

Pilele chimice conţin doi electrozi diferiţi din punct de vedere chimic şi fizic în care energia electrică apare ca rezultat al reacţiei redox ce are loc în sistemul considerat. Astfel de pile sînt utilizate astăzi pe scară largă drept generatori de energie electrică.

Celule galvanice chimice

In principiu, celulele (elementele) galvanice chimice se pot realiza prin asocierea a doi electrozi ce constituie două cupluri redox diferite. Sistemele obţinute pot fi utilizate atît ca generatori de energie electrică dar şi la determinarea potenţialelor standard de electrod - cînd asocierea se face cu un electrod de referinţă.

Una dintre celulele galvanice cele mai simple este acea de tip Daniell-Jacobi. Dispozitivul experimental prezentat în fig 2.3. constă dintr-un vas împărţit prin intermediul unui perete poros, în două compartimente I şi II. In compartimentul I, o placă de Cu metalic este scufundată într-o soluţie de $CuSO_4$ iar în compartimentul II, placa de Zn metalic este scufundată într-o soluţie apoasă de $ZnSO_4$. Peretele poros împiedică amestecarea celor două soluţii dar permite trecerea ionilor SO_4^{2-} din I în II, în timpul proceselor care au loc în celulă. Cele două compartimente pot fi

puse în legătură şi prin intermediul unui sifon electrochimic format din agar-agar impregnat cu un electrolit indiferent (KCl).

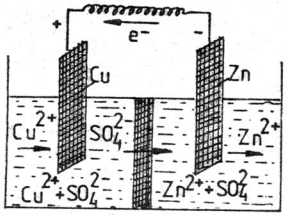


Fig.2.3.
Celula galvanică Daniell-Jacobi.

Cînd cele două plăci sînt puse în contact prin intermediul unui conductor electronic (fir metalic) au loc următoarele procese : -zincul metalic ,cu o tendinţă pronunţată de a ceda electroni,trece în soluţie sub formă de ioni,prin procesul de oxidare : $Zn \rightleftarrows Zn^{2+} + 2\ e^-$,cu eliberare de electroni;

-ionii de Cu,din soluţia compartimentului I,cu caracter oxidant mai puternic decît ionii Zn^{2+}(zincul metalic fiind reducător mai puternic decît Cu metalic) se reduc,prin acceptare de electroni,conform procesului; $Cu^{2+} + 2\ e^- \rightleftarrows Cu^0$.Intrucît în compartimentul II,concentraţia în Zn^{2+} creşte,urmează că ionii SO_4^{2-} vor trece din I în II pentru asigurarea electroneutralităţii sistemului.Electronii cedaţi de zinc trec prin conductorul exterior şi ajung la electrodul de cupru unde sînt acceptaţi de ionii de Cu^{2+}.In consecinţă, prin sistem are loc o curgere a electronilor,adică se generează energie electrică pe baza procesului redox global care are loc în celula galvanică.Placa de zinc,care se încarcă negativ,joacă rol de anod (polul negativ)pentru că la aceasta are loc un proces de oxidare iar cea de cuprŭ,care se încarcă pozitiv,joacă rol de catod (polul pozitiv) deoarece aici are loc un proces de reducere.

Compartimentul I poartă numele de compartiment catodic iar procesele care au loc - procese catodice.Compartimentul II-se numeşte compartiment anodic pentru că în acesta au loc procesele anodice.Reacţia redox globală care are loc în celulă este :

$$Zn^0 + Cu^{2+} \rightleftarrows Zn^{2+} + Cu^0$$

care reprezintă însumarea celor două semi-reacţii care au loc în cele două compartimente ale celulei.

Convenţional,curentul ce apare este considerat ca un flux de curent pozitiv,care trece de la electrodul pozitiv,prin fir, către electrodul negativ.

Un element galvanic se notează schematic indicînd prin li-

nii verticale(simple sau duble) suprafeţele de separare ale fazelor.De exemplu,pila Daniell-Jacobi se notează astfel :

$$\overset{-}{Zn} \;/\; ZnSO_4\ (aq) \;//\; CuSO_4\ (aq) \;/\; \overset{+}{Cu}$$

Semnele + şi - indică polaritatea electrozilor,"aq" semnifică soluţii apoase iar linia dublă indică separarea celor două compartimente.

Principala caracteristică a unei pile galvanice este forţa (tensiunea)electromotoare,notată fem (tem) sau cu simbolul E. Aceasta se exprimă în volţi (V) şi reprezintă o măsură a energiei sale electrice. Forţa electromotoare a unei pile se obţine prin însumarea tuturor diferenţelor de potenţial care apar la suprafaţa de contact a două faze.Dintre aceste diferenţe de potenţial,contribuţia cea mai mare o prezintă potenţialul intern, de tip Galvani, $\varepsilon_{M_2M_1}$,ce se stabileşte între cele două metale, M_2 şi M_1-din care sînt constituiţi electrozii, şi două potenţiale de tip Nernst, ε_{LM_1} şi ε_{LM_2},care se stabilesc între electrolit (soluţie) şi fiecare dintre cele două metale;

$$E = \varepsilon_{M_2M_1} + \varepsilon_{LM_2} + \varepsilon_{LM_1} \qquad (9\text{-}3)$$

Calculul teoretic al mărimii E se bazează pe faptul că lucrul chimic ΔG efectuat de pilă este egal cu lucrul maxim electric,adică:

$$\Delta G = -n.F.E \qquad (10\text{-}3)$$

unde: n=numărul de electroni ce participă în procesul redox; F=numărul lui Faraday.Cum procesul are loc spontan rezultă că $\Delta G < 0$ şi pentru că n şi F au totdeauna valori pozitive,forţa electromotoare E trebuie ,de asemenea ,să fie pozitivă: $E > 0$. In acest fel, E se calculează făcînd diferenţa potenţialul de electrod mai mare (algebric),al catodului (ε_+) şi potenţialul de electrod mai coborî al anodului (ε_-).De exemplu,pila Daniell-Jacobi,este caracterizată prin forţa electromotoare standard,E°, care se calculează astfel:

$$E^\circ = \varepsilon^\circ_+ - \varepsilon^\circ_- = \varepsilon^\circ_{Cu^{2+}/Cu} - \varepsilon^\circ_{Zn^{2+}/Zn} = 0,34-(-0,76) = 1,1\ V.$$

Forţa electromotoare a unei pile în condiţii reale (diferite de cele standard) se determină pe baza unei relaţii de forma:

$$E = \varepsilon_+ - \varepsilon_- = \varepsilon^\circ_{Cu^{2+}/Cu} + \frac{0,059}{2} \lg a_{Cu^{2+}} - \varepsilon^\circ_{Zn^{2+}/Zn} - \frac{0,059}{2} \lg a_{Zn^{2+}} = E^\circ - \frac{0,059}{2} \lg \frac{a_{Zn^{2+}}}{a_{Cu^{2+}}}$$

In cazul general, cînd într-o pilă are loc procesul redox global de forma : $a\,A + b\,B \rightleftarrows c\,C + d\,D$, forţa electromotoare a pilei se calculează cu ajutorul relaţiei :

$$E = E^{\circ} - \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b}$$

3.3.4. Potenţialul standard de electrod şi activitatea metalelor. Seria electrochimică a tensiunilor.

Pe baza definiţiei celulelor galvanice, potenţialul de electrod, $\mathcal{E}$, al unui cuplu redox ox/red poate fi considerat ca fiind fem a unei celule galvanice formate din electrodul respectiv şi electrodul normal de hidrogen (ENH) al cărui potenţial este (convenţional) egal cu 0. Pe această bază se poate determina experimental potenţialele standard de electrod ale diferitelor cupluri redox. Astfel, pentru metalele mai active decît hidrogenul, vom avea:

$$E^{\circ}_{celulă} = \mathcal{E}^{\circ}_{+} - \mathcal{E}^{\circ}_{-} = \mathcal{E}^{\circ}_{H^+/1/2\,H_2} - \mathcal{E}^{\circ}_{ox/red}$$, de unde rezultă că : $\mathcal{E}^{\circ}_{ox/red} = - E^{\circ}(V)$ şi $\mathcal{E}_{-} = - E^{\circ}$

Pentru celelalte metale, mai puţin active decît hidrogenul, vom avea relaţiile : $\mathcal{E}^{\circ}_{celulă} = \mathcal{E}^{\circ}_{+} - \mathcal{E}^{\circ}_{-} = \mathcal{E}^{\circ}_{ox/red} - \mathcal{E}^{\circ}_{H^+/1/2\,H_2}$ şi deci : $\mathcal{E}^{\circ}_{ox/red} = E^{\circ}$ sau : $\mathcal{E}^{\circ}_{+} = E^{\circ}$.

Pentru primul caz, celula obţinută se va nota astfel :

$$\overset{-}{M}/M^{n+}(aq) \;//\; H_3O^+(aq)\;(a=1)/H_2, \overset{-}{Pt}$$, cu reacţia globală : red (M) + n $H^+ \rightleftarrows$ ox $(M^{n+}) + \frac{n}{2} H_2$.

Pentru cea de a doua categorie de metale, vom avea pila galvanică :

$$\overset{-}{Pt}, H_2/H_3O_{(aq)}\,(a=1) \;//\; M^{n+}(aq)/\overset{+}{M}$$, cu reacţia redox globală : ox $(M^{n+}) + \frac{n}{2} H_2 \rightleftarrows$ red (M) + n H^+.

In practică, se observă că, pentru potenţialul de electrod, standard sau real, al unui cuplu redox, ox/red, se obţin valori relative, stabilite în raport cu un electrod de referinţă (ENH). Pe această bază s-au determinat potenţialele de electrod standard ale metalelor, stabilindu-se astfel "seria electrochimică a tensiunilor". In această serie, metalele sînt aşezate în ordinea crescîndă a valorilor potenţialelor standard de electrod. In tabelul 1.3 se prezintă o serie de valori ale potenţialelor standard

pentru cuplurile ce includ metalele cele mai des întîlnite.

Tabelul 1.3

Potenţialele standard de electrod ale unor cupluri redox

Electrodul	Reacţia la electrod	$\mathcal{E}^{\circ}$(V)
1	2	3
N_3^-/N_2,Pt	$3/2\ N_2 + e^- = N_3^-$	-3,2
Li^+/Li	$Li^+ + e^- = Li$	-3,045
K^+/K	$K^+ + e^- = K$	-2,925
Ca^{2+}/Ca	$Ca^{2+}+2e^- = Ca$	-2,866
Na^+/Na	$Na^+ + e^- = Na$	-2,714
La^{3+}/La	$La^{3+}+3e^- = La$	-2,522
Al^{3+}/Al	$Al^{3+}+3e^- = Al$	-1,662
Ti^{2+}/Ti	$Ti^{2+}+2e^- = Ti$	-1,628
Mn^{2+}/Mn	$Mn^{2+}+2e^- = Mn$	-1,18
Zn^{2+}/Zn	$Zn^{2+}+2e^- = Zn$	-0,763
Cr^{3+}/Cr	$Cr^{3+}+3e^- = Cr$	-0,744
Fe^{2+}/Fe	$Fe^{2+}+2e^- = Fe$	-0,44
$Cr^{3+}, Cr^{2+}/Pt$	$Cr^{3+} + e^- = Cr^{2+}$	-0,408
Co^{2+}/Co	$Co^{2+}+2e^- = Co$	-0,277
Sn^{2+}/Sn	$Sn^{2+}+2e^- = Sn$	-0,136
Pb^{2+}/Pb	$Pb^{2+}+2e^- = Pb$	-0,126
Ti^{4+}/Ti^{3+},Pt	$Ti^{4+} + e^- = Ti^{3+}$	-0,04
$2\ H^+/H_2$,Pt	$2\ H^+ + 2e^- = H_2$	0,00
Ge^{2+}/Ge	$Ge^{2+}+2e^- = Ge$	+0,01
$Sn^{4+}, Sn^{2+}/Pt$	$Sn^{4+}+2e^- = Sn^{2+}$	+0,15
Cu^{2+}/Cu	$Cu^{2+}+2e^- = Cu$	+0,337
O_2/OH^-,Pt	$1/2\ O_2 + H_2O + 2e^- = 2\ HO^-$	+0,401
Rh^{2+}/Rh	$Rh^{2+}+2e^- = Rh$	+0,6
$Hg_2^{2+}/2\ Hg$	$Hg_2^{2+}+2e^- = 2Hg$	+0,788
Ag^+/Ag	$Ag^+ + e^- = Ag$	+0,799
Pd^{2+}/Pd	$Pd^{2+}+2e^- = Pd$	+0,987

Tabelul 1.3- continuare

1	2	3
Pt^{2+}/Pt	$Pt^{2+} + 2e^- = Pt$	+1,2
$Tl^{3+}, Tl^+/Pt$	$Tl^{3+} + 2e^- = Tl^+$	+1,25
$Cl_2, Cl^-/Pt$	$Cl_2 + 2e^- = 2\ Cl^-$	+1,36
$Ce^{4+}, Ce^{3+}/Pt$	$Ce^{4+} + e^- = Ce^{3+}$	+1,61
Au^+/Au	$Au^+ + e^- = Au$	+1,69
$F_2, 2F^-/Pt$	$F_2 + 2e^- = 2\ F^-$	+2,87

Un metal este cu atît mai reducător, cu alte cuvinte echilibrul : $M \rightleftarrows M^{n+} + ne^-$ este cu atît mai deplasat către dreapta, cu cît potenţialul standard de electrod al cuplului, $\mathcal{E}^\circ_{Mn+/M}$, este mai negativ (mai mic din punct de vedere algebric).

De exemplu, zincul metalic este mai reducător decît cuprul metalic pentru că $\mathcal{E}^\circ_{Zn^{2+}/Zn} < \mathcal{E}^\circ_{Cu^{2+}/Cu}$, adică : $-0,76 < +0,34$.

In mod corespunzător, caracterul oxidant al ionilor Cu^{2+} este mai puternic decît cel al ionilor Zn^{2+}; în consecinţă ionii Cu^{2+} pot fi reduşi şi de reducători mai slabi, cu potenţiale de electrod mai mici decît +0,34 V în timp ce ionii Zn^{2+} pot fi reduşi numai de către reducători mai energici ce fac parte din cupluri cu $\mathcal{E}^\circ < -0,76$ V.

Utilizarea potenţialelor de electrod

Valorile potenţialelor de electrod sînt utilizate în studiul numeroaselor probleme legate de echilibrele redox în soluţie, cum ar fi:

- Prevederea sensului unei reacţii redox dintre două cupluri redox considerate;
- Fundamentarea teoretică a posibilităţii obţinerii unor elemente (metalice şi nemetalice) prin procese de reducere sau oxidare electrolitică (electroliză);
- Studiul comportării metalelor faţă de apă şi a stabilităţii diferitelor tipuri de electrozi în soluţii apoase etc.

Prevederea sensului reacţiilor redox constituie una din problemele cele mai importante din chimie.

In general, cu cît $\mathcal{E}^\circ$ al unui cuplu redox ox/red este mai mare (algebric) cu atît şi capacitatea de oxidare a sistemului respectiv este mai mare. Din contra, cu cît $\mathcal{E}^\circ$ al unui cuplu este mai

mic cu atît şi reducătorul cuplului este mai puternic.

Asociind două cupluri redox, ox_1/red_1 şi ox_2/red_2, cu potenţialele standard $\mathcal{E}_1^\circ$ şi $\mathcal{E}_2^\circ$ sînt posibile trei cazuri :

a. dacă $\mathcal{E}_1^\circ > \mathcal{E}_2^\circ$, reacţia posibilă este următoarea :

$$ox_1 + red_2 \rightleftarrows red_1 + ox_2 ,$$

pentru că : $ox_1 > ox_2$ şi $red_1 < red_2$;

b. dacă $\mathcal{E}_1^\circ < \mathcal{E}_2^\circ$, reacţia posibilă este :

$$red_1 + ox_2 \rightleftarrows ox_1 + red_2,$$

pentru că $red_1 > red_2$ şi $ox_1 < ox_2$;

c. dacă $\mathcal{E}_1^\circ \simeq \mathcal{E}_2^\circ$, asocierea celor două cupluri generează o stare de echilibru.

Intr-o primă aproximaţie, echilibrul redox va fi cu atît mai deplasat în sensul reacţiei directe cu cît diferenţa dintre potenţialele standard ale celor două cupluri este mai mare, deci cu cît fem a pilei galvanice asociate procesului redox posibil, este mai mare (şi totdeauna pozitivă).

Exemplu de previziune a sensului unor procese redox: Care din următoarele cupluri redox : Cr^{3+}/Cr ($\mathcal{E}_1^\circ = -0,74$ V); Ce^{4+}/Ce^{3+} ($\mathcal{E}_2^\circ = +1,61$ V) şi Fe^{2+}/Fe ($\mathcal{E}_3^\circ = -0,4$ V) pot reduce ionii Cu^{2+} la Cu metalic, ştiind că $\mathcal{E}^\circ_{Cu^{2+}/Cu} = +0,34$ V ?

Asociind electrodul de cupru cu fiecare dintre cele trei cupluri (asocieri teoretice) se obţin cele trei pile corespunzătoare caracterizate de următoarele valori ale E°;

a. $E_1^\circ = \mathcal{E}_+^\circ - \mathcal{E}_-^\circ = 0,34 - (-0,74) = 1,08$ V; $E_1^\circ > 0$; reacţie posibilă;

b. $E_2^\circ = \mathcal{E}_+^\circ - \mathcal{E}_-^\circ = 0,34 - (+1,61) = -1,27$ V; $E_2^\circ < 0$; reacţie imposibilă;

c. $E_3^\circ = \mathcal{E}_+^\circ - \mathcal{E}_-^\circ = 0,34 - (-0,4) = 0,74$ V; $E_3^\circ > 0$; reacţie posibilă.

Dintre cele două reacţii posibile, reducerea ionilor Cu^{2+} de către cromul metalic este mai eficientă decît cu fier metalic, deoarece $E_1^\circ > E_3^\circ$.

Evaluarea cantitativă a deplasării echilibrului redox, în sensul reacţiei directe, se realizează pe baza calculului constantei de echilibru a procesului redox corelată cu valorile potenţialelor de electrod ale cuplurilor implicate.

Astfel, pentru un proces redox de tipul :

$$m\ ox_1 + n\ red_2 \rightleftarrows m\ red_1 + n\ ox_2 \qquad (11\text{-}3)$$

cu $\mathcal{E}^\circ_{ox_1/red_1}$, $\mathcal{E}^\circ_{ox_2/red_2}$, în momentul iniţial, echilibrul redox se va stabili în momentul cînd potenţialele celor două cupluri devin egale : $\mathcal{E}^\circ_{ox_1/red_1} = \mathcal{E}^\circ_{ox_2/red_2}$ şi deci cînd pila asociată nu mai

debitează curent, adică E = 0. Cum reacţia redox globală poate fi descompusă în cele două semireacţii :

$$m\ ox_1 + mn\ e^- = m\ red_1 \text{ şi } n\ red_2 = n\ ox_2 + mn\ e^-,$$

la echilibru vom avea: $E = \mathcal{E}_+^\circ - \mathcal{E}_-^\circ = 0$, sau $\mathcal{E}_+^\circ = \mathcal{E}_-^\circ$, adică:

$$\mathcal{E}^\circ_{ox_1/red_1} + \frac{0,059}{mn} \lg \frac{a^m_{ox_1}}{a^m_{red_1}} = \mathcal{E}^\circ_{ox_2/red_2} + \frac{0,059}{mn} \lg \frac{a^n_{ox_2}}{a^n_{red_2}}$$

sau: $\mathcal{E}^\circ_{ox_1/red_1} - \mathcal{E}^\circ_{ox_2/red_2} = \frac{0,059}{mn} \lg \frac{a^n_{ox_2} \cdot a^m_{red_1}}{a^n_{red_2} \cdot a^m_{ox_1}}$

Dar: $\frac{a^n_{ox_2} \cdot a^m_{red_1}}{a^m_{ox_1} \cdot a^n_{red_2}} = K$ (K= constanta termodinamică se stabilitate a echilibrului (11-3).

Aşadar, vom avea relaţia finală : $E^\circ = \frac{0,059}{mn} \lg K$, sau încă:

$$K = 10^{\frac{mn.E^\circ}{0,06}} \qquad (12-3)$$

Se constată astfel că echilibrul redox studiat va fi cu atît mai mult deplasat în sensul reacţiei directe cu cît diferenţa dintre potenţialele standard de electrod ale celor două cupluri este mai mare şi deci cu cît constanta K are o valoare mai mare. De exempku, pentru sistemul redox, obţinut prin asocierea cuplurilor : Ce^{4+}/Ce^{3+} şi Fe^{3+}/Fe^{2+}, cu valorile corespunzătoare ale potenţialeler : $\mathcal{E}_1^\circ$ = +1,61 V respectiv $\mathcal{E}_2^\circ$ = +0,77 V, se obţine: $K = 10^{14}$, adică la echilibru, cvasitotalitatea ionilor Ce^{4+} va fi trecută sub formă de Ce^{3+}, aşa cum ionii Fe^{2+} vor fi aproape în totalitate oxidaţi la Fe^{3+}, conform reacţiei globale : $Fe^{2+} + Ce^{4+} \rightleftarrows Fe^{3+} + Ce^{3+}$.

In schimb, pentru sistemul format din cuplurile : Fe^{3+}/Fe^{2+} şi Sn^{4+}/Sn^{2+}, cu potenţialele standard de electrod $\mathcal{E}_1^\circ$ = +0,77 V respectiv $\mathcal{E}_2^\circ$ = +0,15 V, în ipoteza producerii reacţiei :

$$Fe^{2+} + Sn^{4+} \rightleftarrows Fe^{3+} + Sn^{2+}, \text{ cu } mn = 1.2,$$

valoarea constantei de echilibru va fi negativă, $K = 10^{-20,7}$ care ne va indica faptul că sensul presupus al echilibrului nu este cel real, ci reacţia are loc în sens invers adică cu reducerea ionilor Fe^{3+} de către ionii Sn^{2+}, căreia îi corespunde constanta de echilibru pozitivă $K = 10^{21}$.

3.3.5.Celule de electroliză

In cazul sistemelor electrochimice obţinute prin asocierea a doi electrozi,în care nu are loc un proces spontan ($\Delta G > 0$),se poate totuşi realiza un proces chimic,forţat, sub acţiunea curentului electric produs de o sursă exterioară.Un asemenea sistem reprezintă o celulă de electroliză ,iar procesele care au loc la electrozi traduc efectele chimice şi electrochimice ale curentului electric şi sînt cunoscute sub numele de electroliză.

In sens larg,prin electroliză se înţelege descompunerea unei substanţe sub acţiunea curentului electric care are loc într-un dispozitiv special numit electrolizor sau instalaţie de electroliză.In fig.3.3 se prezintă schematic o instalaţie de electroliză.

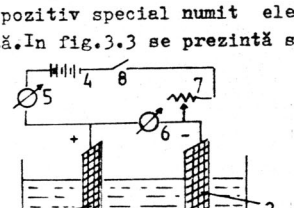


Fig.3.3
Schema unei celule de electroliză:1.enod;2.catod;
3.soluţie de electrolit;
4.sursă de curent continuu;
5.ampermetru;6.voltmetru ;
7.reostat; 8.întrerupător

La trecerea curentului electric prin topitura sau soluţia unui electrolit (prin închiderea circuitului celulei cu ajutorul întrerupătorului 8)au loc următoarele procese :

1.Deplasarea ionilor către electrozi,prin migrare şi difuzie ;

2.Descărcarea ionilor prin intermediul proceselor de electrod.

Dacă electrolitul este de tipul compusului binar CA,care ionizează cu formare de C^+ şi A^-, procesele de electrod vor consta din următoarele:

-la catod (-) : $C^+ + e^- = C$;are loc un proces de reducere ;

-la anod (+) : $A^- = A + e^-$;are loc un proces de oxidare.

Cationii,C^+, se depun la catod iar anionii A^- se degajă la anod.

Legile electrolizei au fost stabilite de către Faraday. Acestea pot fi redate prin legea generală :

$$m = \frac{1}{F} \cdot \frac{A}{n} . It \qquad (13\text{-}3)$$

unde: m= cantitatea de substanţă depusă sau degajată la electrozi, exprimată în grame ;F = numărul lui Faraday; A/n =echivalentul chimic al elementului; I=intensitatea curentului (A); t=timpul (secunde).

Trecerea curentului printr-un sistem electrochimic (celulă de electroliză) dă naştere nu numai la transformări chimice de

tipul celor descrise mai sus,ci şi unor modificări ale caracteristicilor sistemului cum ar fi:fem şi potenţialele de electrod , raportate la valorile lor iniţiale ,în absenţa curentului electric.

Astfel,într-un electrod în stare de echilibru (electrod reversibil) descărcarea ionilor şi separarea lor are loc cu aceeaşi viteză.Dacă electrodul este adus în astfel de condiţii încît prin el să treacă un curent electric,el este perturbat din condiţiile sale de echilibru.

Procesul care constă în modificarea potenţialului de echilibru ,cauzată de trecerea unui curent electric,se numeşte polarizare electrochimică sau galvanică. Electrodul perturbat din condiţiile de echilibru este un electrod polarizat.

Dacă se notează : $\mathcal{E}_e$ = potenţialul de echilibru al unui electrod şi $\mathcal{E}_d$= potenţialul de descărcare (real),atunci diferenţa : $\mathcal{E}_d - \mathcal{E}_e = \eta$ = polarizare electrochimică .

Dacă se notează separat polarizarea anodică (η_a) şi catodică (η_c) ,vom avea :

$$\eta = \eta_a - \eta_c = (\eta_{a,d} - \eta_{a,e}) - (\eta_{c,d} - \eta_{c,e}) ;$$

$$\eta = (\eta_{a,d} - \eta_{c,d}) - (\eta_{a,e} - \eta_{c,e}) = U - E , \text{ sau}$$

$$U = E + \eta \qquad (14\text{-}3)$$

în care : U =tensiunea aplicată la electrozii celulei de electroliză; E = fem. a pilei ce se realizează pe măsură apariţiei produşilor de electroliză; η= polarizarea electrochimică.

Aşadar,tensiunea celulei,pentru o anumită intensitate de curent,este superioară fem reversibilă a aceluiaşi sistem.

Cauza fenomenului de polarizare reversibilă sau ireversibilă (supratensiune) rezidă în mecanismul complex al proceselor de electrod.Acest mecanism implică de fapt mai multe etape în desfăşurarea proceselor de electrod dintre care etapa cu viteza cea mai mică hotăreşte cinetica globală a procesului.

De exemplu,la electroliza unei soluţii apoase de HCl, cu $a_{H^+} = a_{Cl^-} = 1$,cu electrozi de platină, se constată că procesele de degajare continuă a H_2 la catod şi a Cl_2 la anod au loc numai cînd tensiunea exterioară $E > 1{,}12$ V.Explicaţia constă în aceea că într-un prim moment ,la aplicarea unei tensiuni mai mici decît 1,12 V,odată cu formarea ,la cei doi electrozi,a primelor canti -

tăţi de H_2 şi Cl_2, în sistemul respectiv apar doi electrozi polarizaţi, electrodul de hidrogen, $H^+/1/2\ H_2$, şi cel de clor, $1/2Cl_2/Cl^-$ a căror asociere generează o pilă galvanică notată astfel :

$$\overset{+}{Pt}/Cl_2\ (p=1\ atm)/HCl(aq)\ (\ a=1)/H_2(p=1\ atm)/\overset{-}{Pt},$$

cu fem : $E = \mathcal{E}_{1/2\ Cl_2/Cl^-} - \mathcal{E}_{H^+/1/2\ H_2}$. Procesul redox global, care are loc în sistemul respectiv este redat prin ecuaţia:

$$1/2\ Cl_2 + 1/2\ H_2 \rightleftarrows H^+ + Cl^-$$

Pila este caracterizată de o forţă electromotoare, E_p, de sens opus tensiunii de electroliză, numită <u>forţă contraelectromotoare</u> calculată după relaţia :

$$E^o = \mathcal{E}^o_{Cl_2/2Cl^-} - \mathcal{E}^o_{2H^+/H_2} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{HCl}}{p_{H_2}^{1/2} \cdot p_{Cl_2}^{1/2}}$$

adică : $E^o = 1{,}12$ V. Atît timp cît tensiunea exterioară este mai mică decît 1,12 V aceasta nu poate compensa forţa contraelectromotoare (forţa de polarizare) şi electroliza nu decurge în mod continuu (ea încetează imediat). Cînd $U > E$, electroliza se desfăşoară continuu pe seama diferenţei dintre tensiunea aplicată la electrozi şi valoarea $E = 1{,}12$ V.

Tensiunea minimă la care are loc descompunerea continuă a substanţei prin electroliză se numeşte <u>tensiune (potenţial) de de descompunere</u>, U_d. Ea este egală cu valoarea maximă a forţei electromotoare de polarizare :

$$U_d = E_p = \mathcal{E}_+ - \mathcal{E}_- \qquad (15\text{-}3)$$

In consecinţă, ionii (cationii şi anionii) se vor descărca la electrozi în funcţie de potenţialele de electrod perturbate (polarizate).

Dacă procesul de electrod este riguros reversibil, potenţialul minim de descărcare va fi practic egal cu potenţialul său de electrod la echilibru : $\mathcal{E}_d = \mathcal{E}_e$.

In general, ionii se descarcă la electrozi într-o anumită ordine, în funcţie de valoarea potenţialelor de electrod şi de concentraţia lor în soluţie. Astfel, cationii M^{n+}, se descarcă la catod începînd cu cei cu potenţiale mai pozitive şi continuînd cu cationii cu potenţiale negative. Anionii se descarcă la anod în ordinea crescîndă a potenţialelor lor standard pozitive.

In realitate, la descărcare, cationii necesită potenţiale mai negative decît cele teoretice, pe cînd anionii - potenţiale mai pozitive decît cele teoretice: $\mathcal{E}_d = \mathcal{E}_e \pm \eta$.

Diferenţa dintre potenţialul real de descărcare al unui ion şi potenţialul său de echilibru, reversibil, se numeşte supratensiune (η) : $\eta = \mathcal{E}_d - \mathcal{E}_e$.

Supratensiunea, o formă a polarizării ireversibile, implică deci pentru descărcarea ionilor un surplus de tensiune, respectiv de energie. Acest fenomen este asemănător cu cel din reacţiile chimice lente care necesită o energie de activare mare.

Dintre ioni, supratensiunea hidrogenului şi a oxigenului prezintă cea mai mare importanţă.

Cauza supratensiunii, ca şi a polarizării, în general, constă în aceea că la descărcarea ionilor din soluţie, una din etapele reacţiilor de electrod este lentă; de exemplu, pe electrod poate avea loc o acumulare a unui produs intermediar, oarecare, care necesită deci un surplus de energie în vederea eliminării lui.

3.4. Coroziunea metalelor. Protecţia anticorozivă

3.4.1. Coroziunea metalelor

Procesul de coroziune reprezintă distrugerea spontană a metalelor în urma interacţiei chimice, electrochimice şi biochimice cu mediul ambiant.

Coroziunea este un proces spontan, cu $\Delta G < 0$ ceea ce explică de ce metalele cele mai active - care se corodează uşor, şi apar în natură numai sub formă combinată, se obţin din compuşii lor prin diferite metode care necesită din contra, un consum de energie.

Cunoaşterea mecanismului prin care metalele se corodează prezintă o deosebită importanţă pentru stabilirea celor mai eficace metode de protecţie anticorozivă.

Procesele de coroziune se desfăşoară la interfaţa metal-gaz coroziv sau metal-lichid. Ele fac parte din categoria reacţiilor heterogene.

După mecanismul de desfăşurare a procesului de coroziune se disting :

a. Coroziunea chimică a metalelor, în cadrul căreia ele se distrug spontan sub acţiunea gazelor şi a vaporilor de apă după legile care guvernează evoluţia reacţiilor chimice heterogene.

b. Coroziunea electrochimică, mult mai frecventă, este şi cea mai dăunătoare metalelor. Ea poate interveni într-o atmosferă gazoasă în care apar condiţii favorabile condensării vaporilor de apă pe suprafaţa metalului (coroziune atmosferică), în so-

luri (coroziune de sol),în soluţii de electroliţi(coroziune prin lichid) etc.Coroziunea electrochimică urmează legile cineticii electrochimice.

c.Coroziunea biochimică se datoreşte acţiunuii vitale a diferitelor microorganisme ce utilizează metalul drept mediu nutritiv sau care elimină produşi ce pot ataca metalul.

Coroziunea chimică

Coroziunea chimică are loc pe suprafaţa metalelor în contact cu gazele sau cu soluţii de neelectroliţi.Agenţi corozivi pot fi:O_2,CO_2,alte gaze din industrie,lichide organice sau soluţiile substanţelor anorganice în solvenţi organici.

De multe ori la coroziunea metalelor în aer (atmosferă liberă) rezultă oxizi metalici.În medii mai complexe,rezultă sulfuri, carbonaţi bazici etc.

In procesul coroziunii cu formare de oxizi,metalele se acoperă cu o peliculă din acest produs de diferite grosimi şi grade de aderenţă la suprafaţa metalului.Peliculele aderente şi continue,lipsite de fisuri,exercită o acţiune protectoare asupra metalului.Ele se formează cînd volumul molar al oxidului (V_{ox}) este mai mare decît cel al metalului din care provine (V_M).Invers , cînd $V_{ox} < V_M$, peliculele sînt afînate,discontinue,ce nu oferă proprietăţi protectoare.Astfel, metalele alcaline care se corodează (oxidează)uşor se caracterizează prin relaţia: $V_{ox} < V_M$, în timp ce Ni,Cr,Al,Ti,cu raportul $V_{ox}/V_M > 1$,formează peliculele protectoare ce asigură protecţia metalelor împotriva coroziunii.

Printre factorii ce influenţează viteza coroziunii metalelor în gaze,notăm :temperatura,durata expunerii,viteza de deplasare a fazei gazoase etc.În general,coroziunea în prezenţa celor mai agresive gaze industriale începe la temperaturi de 200-300°C. In aceste condiţii ,chiar şi oţelurile suferă,sub acţiunea gazelor ce conţin O_2, N_2, H_2O, CO_2,un proces de coroziune ce constă în decarburarea lor ,după următoarele reacţii:

$Fe_3C + 1/2O_2 = 3\,Fe + CO$; $Fe_3C + 2\,H_2 = 3\,Fe + CH_4$; $Fe_3C + CO_2 = 3Fe + 2CO$

Procesele de coroziune a metalelor şi aliajelor pot avea loc şi sub acţiunea combustibililor lichizi,a uleiurilor,antidetonanţilor,care conţin diferiţi compuşi agresivi ca:H_2S, S_2C, tiofeni, seleniu elementar etc.

Fiind un proces spontan,coroziunea chimică este termodinamic

posibilă cînd presiunea parţială a agentului gazos coroziv este mai mare decît presiunea parţială a oxidului metalic format. De exemplu, în cazul oxidării (coroziunii) metalelor în atmosferă de oxigen, $x\,M + 1/2\,y\,O_2 = M_xO_y$, coroziunea este posibilă cînd $p_{O_2} > p_{M_xO_y}$. Cum presiunea parţială a O_2 în aer este $p_{O_2} = 0{,}2$ atm. se înţelege că într-o atmosferă de oxigen pur se vor coroda acele metale ale căror oxizi au presiunile parţiale mai mici decît 0,2 atm, cum este cazul metalelor active din grupele I-A, II-A etc.

Coroziunea chimică se desfăşoară după legităţi diferite (variaţie liniară, parabolică, logaritmică etc) depinzînd de temperatură, concentraţia agenţilor corozivi sau durata expunerii.

Coroziunea electrochimică

Coroziunea electrochimică are loc la contactul metalelor cu soluţii de electroliţi cînd se formează produşi de reacţie de tipul ionilor solvataţi sau complecşi, cu solubilităţi diferite.

Coroziunea electrochimică a metalelor sub acţiunea electroliţilor implică un proces mixt şi anume de oxidare (dizolvare) anodică a metalului şi, simultan, un proces de reducere catodică în care se consumă electronii generaţi în procesul anodic. Cele două procese, anodic şi catodic, sînt cuplate şi se desfăşoară cu aceeaşi viteză, la un potenţial comun numit potenţial mixt.

Procesul anodic este de forma:

$$M \rightleftarrows M^{n+} + n\,e^- \qquad (16\text{-}3)$$

sau : $$M + n\,H_2O \rightleftarrows M(OH)_n + n\,H^+ + n\,e^- \qquad (17\text{-}3)$$

Procesul catodic este de forma :

$$n\,H^+ + n\,e^- \rightleftarrows n/2\,H_2 \qquad (18\text{-}3)$$

sau : $$n/4\,O_2 + n\,H^+ + n\,e^- \rightleftarrows n/2\,H_2O \qquad (19\text{-}3)$$

Frecvent, procesele de coroziune constau în următoarele procese:

a. Degajare de hidrogen : $Na + H_2O = NaOH + 1/2\,H_2$;

$$Zn + 2\,NaOH + 2H_2O = Na_2[Zn(OH)_4] + H_2$$

b. Reducerea oxigenului: $2\,Fe + 3\,H_2O + 3/2\,O_2 = 2\,Fe(OH)_3$

c. Reducerea altor substanţe: $Sn + CuSO_4 = SnSO_4 + Cu$

Aceste reacţii se întîlnesc în special în industria chimică, hidrometalurgie etc. cînd metalele se găsesc în contact cu soluţiile diferitelor substanţe care se pot reduce pe cale electrochimică.

Natura şi cinetica reacţiilor de coroziune electrochimică

depind de proprietăţile produşilor de oxidare ale metalelor. Astfel, în funcţie de valoarea pH-ului pot rezulta compuşi greu solubili care în cazul unor proprietăţi desosebite (aderenţă şi compactitate ridicate) conferă metalului proprietăţi protectoare : este cazul pasivării unor metale ca: Fe, Al, Co, Ni faţă de acidul azotic concentrat.

In general, procesul anodic , $M = M^{n+} + n\ e^-$ este posibil dacă $\Delta G = -nFE < 0$, unde E = fem a elementului galvanic în care se realizează , reversibil, reacţiile anodice şi catodice ale procesului de coroziune.

Exprimînd pe E în funcţie de potenţialele anodice şi catodice , φ_a şi φ_c, se obţine inegalitatea :

$$-nF(\varphi_c - \varphi_a) < 0, \text{ de unde :}$$

$$\varphi_a < \varphi_c \qquad (20\text{-}3)$$

Relaţia (20-3) exprimă condiţia care trebuie să fie îndeplinită pentru ca coroziunea electrochimică să fie posibilă din punct de vedere termodinamic : potenţialul de electrod (reversibil) al metalului, în soluţia respectivă, φ_a să fie mai mic decît potenţialul reversibil al reacţiei catodice , φ_c, în acelaşi electrolit.

Intrucît de cele mai multe ori procesul catodic constă în reducerea hidrogenului sau a oxigenului, coroziunea electrochimică se va aprecia în funcţie de valorile potenţialeleor reversibile ale electrozilor de hidrogen şi de oxigen.

Pentru electrodul de hidrogen, cu reacţia : $H^+ + H_2O + 2e^- \rightleftarrows H_2 + OH^-$, la 25°C şi p= 1 atm, valoarea potenţialului reversibil va fi:

$$\varphi_{H_2} = 2{,}303 \frac{RT}{1} \lg \frac{a_{H^+}}{p_{H_2}^{1/2}} = -0{,}059\ pH \qquad (21\text{-}3)$$

La pH= 7, se obţine : $\varphi_{H_2} = -0{,}414$ V. Pentru electrodul de oxigen, căruia îi corespunde reacţia : $O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightleftarrows 4OH^-$, valoarea potenţialului, în aceleaşi condiţii, va fi dată de expresia:

$$\varphi_{O_2} = \varphi^\circ_{O_2} + \frac{RT}{4F} \ln \frac{p_{O_2}}{a_{OH^-}^4} = \varphi^\circ_{O_2} - 0{,}059\ a_{OH^-}$$

Cum $\varphi^\circ_{O_2} = 0{,}401$ V, atunci $\varphi_{O_2} = 1{,}229 - 0{,}059\ pH \qquad (22\text{-}3)$

La pH = 7, se obţine: $\varphi_{O_2} = +0{,}815$ V.

In acest fel se poate conchide că fenomenul de coroziune electrochimică a unui metal este posibil din punct de vedere ter-

modinamic cînd potenţialul reversibil al metalului,în soluţia respectivă,este mai negativ decît potenţialul reversibil al unui agent oxidant din aceeaşi soluţie,cum ar fi potenţialul electrodului de hidrogen, de oxigen sau un alt element.

Coroziunea electrochimică are loc la o anumită valoare a potenţialului,numit potenţial de coroziune, $\varphi_{cor.}$ a cărei valoare este intermediară valorilor φ_a şi φ_c.

Deoarece electrozii suferă procesul de polarizare,coroziunea va fi influenţată de fenomenul de polarizare;polarizarea frînează coroziunea în urma deplasării $\varphi_{cor,rev.}$ la o valoare φ_i,diferenţa $\varphi_i - \varphi_{cor.rev.}$ fiind o măsură a polarizării. Astfel, metalele neferoase grele cum ar fi : Cd,Pb,Sn, a căror dizolvare este însoţită de o slabă polarizare,se corodează uşor.

Metalele care se caracterizează printr-o polarizare (supratensiune) înaltă, cum ar fi: Co,Ni etc. se corodează greu deoarece viteza lor de dizolvare este foarte mică.

Alte metale ca :Al,Cr,Ti,Zr,Fe suferă fenomenul de pasivare, în prezenţa oxidanţilor,prin formarea unor pelicule protectoare de oxizi metalici.

In general, metalele cu potenţiale reversibile mai negative decît - 0,414 V (potenţialul electrodului de hidrogen la pH=7) tind să se corodeze cu degajare de hidrogen.Este cazul metalelor din grupele I-A, II-A,Zn,Fe,Al etc. Metalele cu potenţiale mai mici decît +0,815 (potenţialul electrodului de oxigen la pH=7) prezintă tendinţă de coroziune cu reducere de oxigen.

3.4.2.Protecţia anticorozivă a metalelor

In funcţie de natura şi condiţiile evoluţiei coroziunii,se poate aplica o mare diversitate de metode de protecţie anticorozivă.Alegerea unei anumite metode este condiţionată de eficacitatea sa.pentru fiecare caz particular,cît şi de avantajele economice ale aplicării ei.

Orice metodă de protecţie anticorozivă modifică evoluţia procesului de coroziune fie prin reducerea vitezei fie prin frînarea totală a acesteia.

O primă categorie de metode de protecţie se bazează pe modificarea proprietăţilor metalelor,în urma unor tratamente speciale a suprafeţei lor sau prin aliere.In acest scop,se utilizează următoarele variante :

-acoperirea cu pelicule superficiale pe bază de compuşi greu solubili ai metalelor respective;
-acoperirea cu straturi protectoare de lubrifianţi,bitumuri,vopsele, emailuri etc.;
-acoperiri metalice cu alte metale mai stabile (cuprare,cromare, nichelare,plumbuire);

Aceste metode asigură atît protecţia temporară ,în timpul stocării materialelor metalice,cît şi protecţia prelungită-în timpul utilizătii instalaţiilor respective. Dintre acestea,mult utilizate sînt acoperirile metalice care se realizează sub formă de acoperiri anodice (cu un metal mai activ decît cel de protejat) şi catodice (cu un metal mai puţin activ).In primul caz, de exemplu la protecţia obiectelor fin fier cu zinc (zincare),deoarece $\varphi_{Zn} < \varphi_{Fe}$,în cazul unor fisuri ale stratului protector, zincul va juca rol de anod şi se va dizolva protejînd astfel metalul de bază.In cel de al doilea caz (acoperiri catodice),de exemplu la protecţia Fe cu Sn,întrucît $\varphi_{Sn} > \varphi_{Fe}$,apariţia unor fisuri la suprafaţa obiectului determină, din contra,intensificarea coroziunii.

Cea de a doua categorie de protecţie se asigură prin metode bazate pe modificarea proprietăţilor mediului coroziv cum ar fi :
-micşorarea concentraţiei constituenţilor corozivi (îndepărtarea oxigenului prin dezaerare,alcalinizarea soluţiei etc.);
-introducerea unor substanţe care micşorează viteza procesului de coroziune de tipul inhibitorilor de coroziune.Ca inhibitori de coroziune se folosesc (în mediu acid) substanţe organice ce conţin grupări ca : $-NH_2$, >NH, -SH, -COOH,care pot frîna atît procesul catodic cît şi pe cel anodic.

Cea de a treia categorie de protecţie anticorozivă se referă la metodele electrochimice, care se bazează pe modificarea proprietăţilor electrochimice ale metalului sub acţiunea unui curent polarizant.Metoda cea mai utilizată constă în protecţia metalelor prin aplicarea unei polarizări catodice.Prin deplasarea potenţialului metalului către valori mai negative (în raport cu potenţialul de coroziune)creşte viteza reacţiei catodice dar scade viteza procesului anodic.Această metodă se aplică în special în vederea creşterii rezistenţei lucrărilor metalice expuse la coroziunea de sol,marină sau în cazul contactului metalelor cu medii chimice puternic corozive.

4.TIPURI GENERALE DE COMBINAŢII METALICE

Marea varietate a combinaţiilor metalelor se clasifică în funcţie de o serie de criterii, după cum urmează:

a.După numărul speciilor diferite de atomi ce intră în constituţia combinaţiilor :

-<u>binare</u>, cu două specii diferite de atomi:oxizi (M_2O_n,cu n=1...3);hidruri (MH_n, cu n=1...4),sulfuri (M_2S_n, n=1...7) şi alţi compuşi stoechiometrici sau nestoechiometrici ca:nitruri, fosfuri, carburi etc;

-<u>ternare</u>, cu trei specii diferite de atomi :hidroxizi,$M(OH)_n$ cu n=1...4,săruri ale acizilor oxigenaţi :$M^I_2CO_3$, $M^I_2SO_4$, M^INO_3 etc.

-<u>cuaternare</u>, cu patru specii diferite de atomi:săruri acide ale acizilor oxigenaţi: M^IHSO_4, $M^{II}(HCO_3)$ etc.

-<u>polinare</u>,cu o compoziţie mult mai complexă ,ca de exemplu silicaţii naturali ($xAl_2O_3.yM^I_2O.zSiO_2.tH_2O$), combinaţii complexe.

b.In funcţie de natura elementelor implicate în legături chimice cu metalul considerat :oxizi, hidruri,halogenuri,sulfuri, seleniuri, carburi, silicіuri şi alţi compuşi binari,hidroxizi,săruri acide şi neutre ale acizilor oxigenaţi (nitraţi, sulfaţi , carbonaţi, fosfaţi etc.), combinaţii complexe.

c.După caracterul acide-bazic al compuşilor :acizi, baze , oxizi şi săruri.

d.După natura legăturii chimice dintre atomii constituenţi:

-combinaţii ionice , cum sînt oxizii,halogenurile sau alţi compuşi ai metalelor puternic electropozitive ;

-combinaţii covalente , cum sînt cele ale metalelor în stări înalte de oxidare (MX_6, MX_7, MO_3, MO_4 etc.) ;

-combinaţii complexe, ca de exemplu:$\left[Cu(NH_3)_4\right]SO_4$, $Na_3\left[Co(NO_2)_6\right]$, $K_4\left[Fe(CN)_6\right]$ etc.

Studiul combinaţiilor metalice se bazează,în special,pe clasificarea lor în funcţie de natura atomilor implicaţi în legături chimice cu metalul respectiv.

4.1. Hidruri metalice

Hidrurile metalice sînt combinaţii ale metalelor cu hidrogenul şi au formula generală MH_n, cu n=1...4. Ele se împart în următoarele grupe :

a.hidruri ionice; b.hidruri covalente; c.hidruri complexe
d.hidruri interstiţiale

a.Hidrurile ionice, MH_n, cu n=1-2, conţin ionul hidrură, H^-, alături de cationul metalic mono- sau divalent. Sînt caracteristice metalelor puternic electropozitive din grupele I-A şi II-A (cu excepţia beriliului) şi se obţin prin sinteză directă din elemente, la temperaturi cuprinse între 300°C şi 400°C :

$$2\ Na + H_2 = 2\ Na^+H^- \ ;\ Ca + H_2 = Ca^{2+}H_2^-$$

Hidrurile ionice sînt substanţe solide, cristalizate, cu o mare reactivitate chimică: ele prezintă caracter bazic pronunţat şi posedă proprietăţi puternic reducătoare datorită prezenţei ionului H^- :

-caracter bazic: $Na^+H^- + H_2O = NaOH + H_2$;

-caracter reducător: $Na^+H^- + HNO_3 = NaNO_2 + H_2O$

Pe această bază, hidrurile ionice sînt utilizate în practica chimică ca reducători, catalizatori etc.

b.Hidruri covalente se întîlnesc la elementele din blocul p (grupele III-A, IV-A, V-A şi VI-A) şi la Be. Ele se prezintă fie sub formă de molecule simple, cu stabilitate redusă, de tipul MH_{8-n}, cu n=4,5,6 (GeH_4, SnH_4, SbH_3, BiH_3, PoH_2) - în stare gazoasă, fie sub formă de polimeri, cum este cazul hidrurilor metalelor din grupa a III-A şi de beriliu : $(AlH_3)_n$, $(GaH_3)_n$, $(BeH_2)_n$.

Hidrurile covalente se obţin fie prin sinteză directă :

$$Ge + 2\ H_2 \xrightarrow{150^0} GeH_4$$

fie dintr-un compus metalic în reacţie cu un acid :

$$SnSe + 2\ HCl = SeH_2 + SnCl_2$$

In general, aceste hidruri se stabilizează prin formare de hidruri complexe.

c.Hidruri complexe. Hidrurile covalente ale metaleler din grupa a III-A, compuşi cu caracter deficitar în electroni (acizi Lewis, acceptori de electroni), reacţionează cu hidrurile ionice ce conţin ionul H^- cu caracter donor de electroni (baze Lewis) formînd hidruri complexe anionice :

$$B_2H_6 + 2\ NaH = 2\ Na[BH_4] \ ;\ AlH_3 + LiH = Li[AlH_4]$$

Hidrurile complexe manifestă, de asemenea, caracter reducător, fiind utilizate ca atare :

$$Li[\overset{-I}{Al}H_4] + 4\ H_2O = Al(OH)_3 + LiOH + 4\ H_2$$

d.Hidruri interstiţiale .Metalele tranziţionale, în stare fin divizată, reacţionează cu hidrogenul gazos, la cald, formînd hidruri cu compoziţie nestoechiometrică, numite hidruri interstiţiale. Aceşti compuşi sînt mai curînd nişte produşi de adsorbţie a hidrogenului în reţeaua cristalină a metalului, în care interstiţiile

(spațiile)libere sînt ocupate de atomi de hidrogen.Alți autori consideră că aceste hidruri sînt soluții solide de hidrogen în metale cu raporturi metal/hidrogen ce corespund compușilor nestoechiometrici, ca de exemplu : $TiH_{1,7}$, $ZrH_{1,9}$, $PdH_{0,6}$ etc. In astfel de compuși ,între atomii metalici și cei de hidrogen se stabilesc interacții de tipul punților(legăturilor) de hidrogen sau a forțelor Van der Waals.

4.2.Oxizi metalici

Combinațiile binare ale metalelor cu oxigenul poartă denumirea generală de oxizi.Cu excepția metaleler nobile,toate celelalte metale formează oxizi prin reacția directă cu oxigenul.

In funcție de structura electronică a ionului negativ ce conține atomul de oxigen, oxizii metalici se clasifică în :

a.oxizi normali ce conțin ionul oxid, O^{2-} ;

b.peroxizi metalici ce conțin ionul peroxid, O_2^{2-} ;

c.superoxizi ce conțin ionul superoxid, O_2^- .

Oxizii normali se cunosc la majoritatea metaleler din sistemul periodic al elementelor. Aceștia pot fi : oxizi simpli și oxizi dubli. Oxizii simpli au formula generală M_2O_n ,cu n=1...8 (M_2^IO, $M^{II}O$, $M_2^{III}O_3$, $M^{IV}O_2$, $M_2^VO_5$, $M^{VI}O_3$, $M_2^{VII}O_7$, $M^{VIII}O_4$).Oxizii de tipul MO_4 se cunosc numai la Os și Ru.

Oxizii dubli sau micști, au formula generală $A_pB_qO_r$ și din punct de vedere structural pot fi clasificați în compuși oxidici de tipurile : ABO_3 (tipul ilmenitei ,$FeTiO_3$), AB_2O_4 (tipul spinelilor, $FeCr_2O_4$) și ABO_3 (tipul perovskitei, $CaTiO_3$).

Oxizii normali se obțin printr-o mare varietate de metode,ca de exemplu :

-sinteza directă din elemente(la metalele din blocurile s și p) : $2\,M + 1/2\,O_2 = M_2O$; $2\,M + 3/2\,O_2 = M_2O_3$;

-calcinarea hidroxizilor (la Al, Mg,Be și majoritatea metaleler tranziționale) :

$$2\,Al(OH)_3 = Al_2O_3 + 3\,H_2O$$

-descompunerea termică a unor săruri ale oxoacizilor :

$$MgCO_3 \xrightarrow{-800^oC} MgO + CO_2 \; ; \quad Zn(NO_3)_2 = ZnO + 2NO_2 + 1/2O_2$$

-reducerea oxizilor superiori la oxizi inferiori :

$$2\,V_2O_5 + V = 5\,VO_2$$

-oxidarea unor săruri metalice la oxizi superiori :

$$Pb^{2+} + OCl^- + 2\,HO^- = PbO_2 + Cl^- + H_2O$$

Oxizii micşti se obţin , în general, prin sinterizarea amestecurilor de oxizi simpli sau din oxizi simpli şi carbonaţi metalici.

Bazicitatea oxizilor depinde atît de natura metalului cît şi de starea de oxidare a acestuia. In grupele principale, bazicitatea oxizilor creşte cu creşterea numărului atomic Z al metalului. La metalele ce prezintă stări de oxidare variabile, bazicitatea oxizilor corespunzători scade cu creşterea stării de oxidare. Astfel, oxizii metalelor din grupele I-A şi II-A (cu excepţia celui de Be şi Mg) prezintă caracter bazic pronunţat, cei de Be(II), Al(III), Sn(II,IV) ,Pl(II,IV) prezintă caracter amfoter .Cu unele excepţii, bazicitatea hidroxizilor metalelor tranziţionale scade în grupele secundare o dată cu creşterea numărului atomic şi a stării de oxidare a metalului. Astfel, oxizii metalelor tranziţionale ,în stări maxime de oxidare (ce implică legături covalente M-O) ca de exemplu : CrO_3, Mn_2O_7, OsO_4, RuO_4, prezintă caracter acid.

Caracterul redox al oxizilor metalici depinde de natura metalului şi de starea de oxidare a acestuia. Astfel, oxizii metalelor cu caracter puternic electronegativ conţin cationii M^+ sau M^{2+}, ce se comportă ca oxidanţi slabi (deoarece formele reduse M° din cuplurile M^{n+}/M sînt foarte active) alături de anionul O^{2-}, un reducător slab (deoarece forma sa conjugată, O_2, reprezintă un oxidant energic). In consecinţă, aceşti oxizi nu prezintă o reactivitate redox propriu-zisă. Din contra, oxizii metalelor mai puţin active, ca de exemplu : CuO, Ag_2O, la care ionii metalici corespunzători manifestă caracter oxidant apreciabil, se remarcă prin caracterul lor oxidant : $2CuO + C = 2Cu + CO_2$

In cazul metalelor tranziţionale cu stări de oxidare multiple, oxizii inferiori (CrO, VO, FeO etc) prezintă caracter reducător, iar oxizii superiori (CrO_3, Mn_2O_7 etc.) prezintă caracter oxidant (cu excepţia cazurilor cînd starea de oxidare minimă sau maximă generează compuşi stabili (MnO, WO_3, Re_2O_7). Oxizii metalelor tranziţionale în stări de oxidare intermediare (Cr_2O_3 , MnO_2, VO_2 etc.) pot funcţiona atît ca oxidanţi cît şi ca reducători ; de exemplu :

$$\text{oxidant : } \overset{IV}{Mn}O_2 + 4\,HCl = \overset{II}{Mn}Cl_2 + 2H_2O + Cl_2 \text{ ;}$$

$$\text{reducător : } MnO_2 + 1/2\,O_2 + 2KOH \rightleftharpoons K_2MnO_4 + H_2O$$

Perexizii metalici au formule generale diferite : $M^{I}_2O_2$ (grupa a I-A), $M^{II}O_2$ (Ca, Sr, Ba, Zn, Hg), $M^{IV}O_4$ (Re) şi $M^{VI}O_5$ (Cr). Se obţin , în general, prin următoarele metode :

-sinteza din elemente : $2\,Na + O_2 = Na_2O_2$;

-oxidarea oxizilor normali cu oxigen molecular :

$$Na_2^{-II}O + 1/2\ O_2 = Na_2^{-I}O_2 \ ; \quad BaO + 1/2\ O_2 \rightleftarrows BaO_2$$

-tratarea soluţiilor apoase ale hidroxizilor metalelor alcalino-pămîntoase cu H_2O_2, soluţie 30% :

$$M(OH)_2 + H_2O_2 = MO_2 + 2\ H_2O$$

Perоxizii metalici sînt substanţe pulverulente, colorate în galben (cu excepţia Li_2O_2 -inceler).Din punct de vedere acido-bazic prezintă caracter bazic pronunţat, reacţionînd cu apa, acizii şi oxizii acizi :

$$Na_2O_2 + 2\ H_2O = 2\ NaOH + H_2O_2 \ ; \quad BaO_2 + H_2SO_4 = BaSO_4 + H_2O_2 \ ;$$

$$Na_2O_2 + CO_2 = Na_2CO_3 + 1/2\ O_2$$

Din punct de vedere redox, perоxizii metalici funcţionează atît ca oxidanţi cît şi ca reducători (datorită stării de oxidare -I a atomului de oxigen din ionul O_2^{2-};

$$\text{oxidant: } Na_2^{-I}O_2 + 2\ Na = 2\ Na_2^{-II}O \ ;$$

$$\text{reducător: } Na_2O_2 + O_2 = 2\ Na^+(O_2^-)$$

Superoxizii metalici conţin anionul O_2^- , cu proprietăţi paramagnetice,datorită existenţei unui electron necuplat ce aparţine celor doi atomi de oxigen. Numai metalele alcaline ($M^{I}O_2$) şi alcalino-pămîntoase ($M^{II}O_4$) formează astfel de compuşi.

Superoxizii se obţin ,în general, prin încălzirea perоxizilor în atmosferă de oxigen, la t=500°C şi presiuni ridicate (300° atm.):

$$M_2^{I}O_2 + O_2 = 2\ MO_2$$

Ca şi oxizii normali ,şi perоxizii, şi aceşti compuşi prezintă caracter bazic :

$$2\ NaO_2 + 2\ H_2O = 2\ NaOH + H_2O_2 + O_2$$

Din punct de vedere redox,superoxizii manifestă caracter puternic oxidant :

$$2\ NaO_2 + CO = Na_2CO_3 + O_2$$

4.1.Hidroxizi metalici

Hidroxizii sînt compuşi ce conţin una sau mai multe grupări OH legate de atomul unui element metalic. Au formula generală $M(OH)_n$, unde n=1...4 (n= starea de oxidare a atomului metalic).

In funcţie de natura metalului, legătura M-OH poate fi ionică sau covalentă, cu implicaţii asupra proprietăţilor fizice şi chimice ale compuşilor.

Hidroxizii metalelor puternic electropozitive din grupele I-A

şi II-A (cu excepţia Be) prezintă legături ionice, sînt solubili în apă şi manifestă caracter puternic bazic. Hidroxizii metalelor din blocurile p şi d (cu excepţia La) implică legături covalente, cu un caracter parţial ionic şi, în consecinţă, sînt baze slabe, greu solubile, cu proprietăţi slab bazice, eventual amfotere.

In general, bazicitatea hidroxizilor scade odată cu creşterea stării de oxidare a metalului. De exemplu, în seria $Cr(OH)_2$, $Cr(OH)_3$, bazicitatea variază astfel: $Cr^{+II} > Cr^{+III}$, iar în seria hidroxizilor de mangan, $Mn(OH)_2$; $Mn(OH)_3$; $Mn(OH)_4$, bazicitatea variază în acelaşi mod: $Mn^{+II} > Mn^{+III} > Mn^{+IV}$; de fapt, ultimii termeni din fiecare serie, $Cr(OH)_3$ şi $Mn(OH)_4$ prezintă proprietăţi amfotere.

Hidroxizii unor metale din blocul p, cum sînt cei de Al(III), Ga(III), Sn(II,IV), Pb(II,IV) şi cei de Zn(II) şi Au(III) prezintă de asemenea proprietăţi amfotere.

In stările superioare de oxidare ale metalelor, hidroxizii corespunzători sînt formulaţi adesea ca oxizi hidrataţi, ca de exemplu: $Sn(OH)_4 \longrightarrow SnO_2.2\,H_2O$ (acizii α- şi β-stanic) ;

$Mn(OH)_4 \longrightarrow MnO_2.2\,H_2O$, sau în general $MnO_2.xH_2O$ (dioxid de mangan hidratat).

In alte cazuri se formează compuşi de tipul <u>oxi-hidroxizilor</u>, cu compoziţie intermediară între cea a hidroxizilor şi cea a oxizilor. Aceştia se întîlnesc frecvent la metalele din grupele III-A, V-A, III-B, apoi la Fe, Ni, Au şi prezintă formula generală, aproximativă $M^{III}O(OH)$.

Hidroxizii se obţin printr-o mare varietate de metode. Dintre acestea, mai importante sînt următoarele :

- reacţia metalelor, oxizilor metalici sau a hidrurilor metalice cu apa; este cazul hidroxizilor metalelor din grupele I-a şi II-A :

$$M + H_2O = M^{I}OH + 1/2H_2;\quad MO + H_2O = M^{II}(OH)_2$$

$$MH_2 + 2\,H_2O = M(OH)_2 + 2H_2$$

- electroliza soluţiilor apoase de halogenuri (pentru hidroxizii metalelor alcaline) ;
- precipitarea hidroxizilor greu solubili ai metalelor din blocul p şi d(f) prin tratarea unei sări solubile a metalului cu o bază solubilă :

$$M^{3+} + 3OH^- = M(OH)_3$$

Hidroxizii metalelor în stări înalte de oxidare, nestabile, cu

caracter puternic oxidant, se obţin prin oxidarea unor săruri solubile ale metalelor, în stări joase de oxidare. De exemplu, hidroxidul de Tl(III) se obţine prin oxidarea ionului Tl(I), dintr-o sare solubilă, cu Cl_2 în mediu alcalin :

$$2\ Tl^+ + 2\ Cl_2 + 6\ OH^- = 2\ Tl(OH)_3 + 4\ Cl^-$$

Oxihidroxizii se obţin prin încălzirea hidroxizilor corespunzători la o temperatură inferioară deshidratării complete :

$$Fe(OH)_3 \xrightarrow{250^oC} FeO(OH) + H_2O$$

4.4. Halogenuri şi pseudohalogenuri metalice

Halogenurile metalice, combinaţiile binare ale metalelor cu halogenii, au formula generală MX_n cu X=F, Cl, Br, I şi n=1 ...8. Valoarea lui n coincide de cele mai multe ori cu numărul grupei din care face parte metalul respectiv: metalele din grupa a I-A formează halogenuri de tipul MX; gr.a II-A, MX_2; gr.a III-A, MX_3 ş.a.m.d. Halogenurile de tip MX_8 se cunosc numai la elementele Ru şi Os şi numai pentru X=F.

Natura legăturii chimice metal-halogen depinde de polaritatea (reflectată de diferenţa de electronegativitate a atomilor M şi X) care scade în seria F>Cl>Br>I cînd se accentuează şi caracterul covalent al halogenurilor. Astfel, halogenurile metalelor alcaline şi alcalino-pămîntoase (cu excepţia celor de Be) prezintă caracter ionic, în timp ce halogenurile metalelor tranziţionale, în stări înalte de oxidare (MX_5, MX_6, MX_7 şi MX_8) prezintă caracter covalent.

In general, stabilitatea termică a halogenurilor metalice variază conform seriei: F>Cl>Br>I.

In funcţie de natura legăturii chimice, halogenurile metalice se clasifică în: a. halogenuri ionice (solubile în apă) ;

b. halogenuri covalente ;

c. halogenuri complexe.

Pseudohalogenurile metalice sînt combinaţiile metalice ce conţin grupări de ioni negativi, monovalenţi, cum sînt: CN^-(cian), SCN^- (tiocianat), N_3^- (azidă sau azoturâ). Aceşti ioni prezintă o similitudine remarcabilă cu ionii halogenură, X^-, atît în compuşii ionici cît şi în cei covalenţi ceea ce justifică denumirea lor de ioni pseudohalogeni, ca de exemplu: $(CN)_2$-dician şi $(SCN)_2$-dicianogen.

Dintre pseudohalogenuri cele mai importante sînt cianurile, simple şi complexe şi tiocianaţii (rodanaţii) simpli sau complecşi.

Cianurile metalice pot fi considerate ca săruri ale acidului cianhidric şi au formula generală $M(CN)_n$, cu n=1... 4. Ele pot fi ionice, covalente sau complexe.

Cianurile metalelor alcaline, MCN şi cea de Tl, TlCN, sînt substanţe ionice, solubile în apă, dînd reacţiile caracteristice ionilor halogenură. De exemplu, la tratarea lor cu ioni Ag^+ se formează precipitate solubile în exces de ioni CN^- :

$$NaCN + AgNO_3 = AgCN + NaNO_3$$

$$AgCN + NaCN = Na[Ag(CN)_2]$$

Cianurile metalelor grele, insolubile în apă, disociază uşor cu formarea dicianului :

$$2\ AuCN \rightleftharpoons 2\ Au + (CN)_2$$

Majoritatea cianurilor metalelor tranziţionale se dizolvă în cianuri alcaline cu formare de combinaţii complexe solubile :

$$Zn(CN)_2 + 2\ KCN = K_2[Zn(CN)_2]$$

Sulfocianurile (rodanurile) metalice sînt săruri ale acidului sulfocianhidric, HSCN. Au formula generală $M(SCN)_n$, cu n=1...4 şi sînt în general săruri solubile în apă cu excepţia celor de Pb(II), Cu(II), Ag(I), Hg(I) şi Hg(II). In reacţia sărurilor solubile cu ioni de Ag^+ precipită AgSCN de culoare roşu-sînge :

$$KSCN + AgNO_3 = AgSCN + KNO_3$$

Ionul SCN^- se identifică pe baza colerafiei roşu-sînge ce apare în urma reacţiei cu ionul Fe^{3+}, cînd se formează $Fe(SCN)_3$:

$$3\ SCN^- + Fe^{3+} = Fe(SCN)_3$$

Ca şi cianurile metalice, formează combinaţii complexe :

$$Ni(SCN)_2 + 2\ KSCN = K_2[Ni(SCN)_4]$$

Metode de obţinere. Halogenurile metalice se obţin prin următoarele metode generale :

- sinteza directă din elemente: $M + n/2\ X_2 = MX_n$;

  $Sn + 2\ Cl_2 = SnCl_4$; $W + 3\ F_2 = WF_6$

- reacţia oxizilor metalici cu halogenii în stare gazoasă, cu sau fără adăugare de CO :

  $$Bi_2O_3 + 3\ Cl_2 = 2\ BiCl_3 + 3/2\ O_2 ;$$

  $$Cr_2O_3 + 3\ C + 3\ Cl_2 = 2\ CrCl_3 + 3\ CO ;$$

- acţiunea hidracizilor asupra metalelor, oxizilor, hidroxizilor sau carbonaţilor metalici :

$$M + n\,HX = MX_n + n/2\,H_2 ;$$

$$MO + 2\,HX = MX_2 + H_2O ;$$

$$M(OH)_3 + 3\,HX = MX_3 + 3\,H_2O ;$$

- disocierea termică a halogenurilor superioare cu formarea halogenurilor inferioare :

$$AuCl_3 \rightleftharpoons AuCl + Cl_2$$

- disproporţionarea unor halogenuri ale metalelor în stări intermediare de oxidare :

$$2\,VCl_4 \rightleftharpoons VCl_5 + VCl_3$$

- reducerea halogenurilor superioare cu metale, hidrogen atomic sau alţi reducători :

$$3\,SbCl_5 + 2\,Sb = 5\,SbCl_3;\quad MoCl_5 + H_2 = MoCl_3 + 2\,HCl$$

$$2\,CuCl_2 + Na_2SO_3 + H_2O = Cu_2Cl_2 + Na_2SO_4 + 2\,HCl$$

Cianurile metalice se obţin prin :

- reacţia cianurilor metalice cu sulf, la cald :

$$MCN + S = MSCN ;$$

- precipitarea ionilor metalici cu ioni SCN^- :

$$Bi^{3+} + 3\,SCN^- = Bi(SCN)_3$$

- tratarea metalelor, hidroxizilor sau a carbonaţilor metalici cu HSCN :

$$BaCO_3 + 2\,HSCN = Ba(SCN)_2 + CO_2 + H_2O$$

Proprietăţile chimice ale halogenurilor se discută din următoarele puncte de vedere :

a. proprietăţi acido-bazice; halogenurile covalente hidrolizează în contact cu apa cu reacţie acidă :

$$BiX_3 + H_2O = BiOX + 2\,HX;\quad GeX_4 + 2\,H_2O = GeO_2 + 4\,HX$$

b. proprietăţi redox; halogenurile metalelor în stări înalte de oxidare, nestabile, manifestă proprietăţi oxidante, iar cele în stări joase de oxidare, nestabile - proprietăţi reducătoare :

caracter oxidant: $2\,CoCl_3 + SnCl_2 = 2\,CoCl_2 + SnCl_4$;

Caracter reducător: $3\ SnCl_2 + 2\ AuCl_3 = 3\ SnCl_4 + 2\ Au$;

$TiCl_2 + 2\ HgCl_2 = TiCl_4 + Hg_2Cl_2$

c. proprietăţi acido-bazice de tip Lewis; ionii halogenură şi pseudohalogenură prezintă proprietăţi de baze Lewis şi pot, deci, funcţiona ca liganzi în formarea combinaţiilor complexe :

$$ZnX_2 + 2X^- = ZnX_4^{2-} \ ; \ ScX_3 + 3\ X^- = [ScX_6]^{3-}$$

4.5. Sulfuri metalice

Sulfurile metalice sînt combinaţii binare ale metalelor ce conţin legătura M-S. Faţă de oxizi, în sulfuri metalice, legătura M-S prezintă un caracter covalent mult mai pronunţat.

Sulfurile metalice, considerate ca săruri ale acidului sulfhidric, se clasifică în :

a. sulfuri neutre (M_2S.....MS_4) ;

b. sulfuri acide (MHS şi $M(HS)_2$) ;

c. polisulfuri ($M^I_2S_n$ cu n=2...7)

Sulfurile se obţin prin următoarele metode :

- combinarea directă a elementelor, la temperatură ridicată:

$$m\ M + n\ S = M_mS_n$$

- reducerea, la cald, a sulfaţilor metalici cu C sau CO :

$$Na_2SO_4 + 4\ C \xrightarrow{800^oC} Na_2S + 4\ CO$$

- precipitarea din soluţiile ionilor metalici cu ajutorul H_2S sau a $(NH_4)_2S$:

$$Cd^{2+} + H_2S = CdS + 2\ H^+ ; \ Fe^{2+} + (NH_4)_2S = FeS + 2NH_4^+$$

- saturarea soluţiilor apoase de hidroxizi alcalini conduce la sulfuri acide :

$$MOH + H_2S = MHS + H_2O$$

- tratarea sulfurilor neutre cu sulf elementar conduce la disulfuri : $Na_2S + S = Na_2S_2$

Sulfurile metalelor alcaline şi de amoniu sînt săruri cristalizate, solubile în apă. Sulfurile metalelor din grupele II-A...VI-A şi cele ale metalelor tranziţionale sînt greu solubile în apă şi, în general, colorate: HgS (roşie-neagră), CdS (galbenă-portocalie), Bi_2S_3 (brună), MnS (roz), FeS (neagră) etc.

Proprietăţile chimice ale sulfurilor metalice se referă la urmă-

toarele aspecte: a.reacţii de hidroliză (pentru sulfurile solubile); b.caracter reducător (datorită ionului S^{2-}); c.proprietatea unor sulfuri metalice de a forma tiosăruri prin dizolvare în polisul - furi alcaline sau de amoniu (cazul sulfurilor de Sn, Sb, W etc).

Astfel sulfurile alcaline hidrolizează uşor cu reacţie bazică : $Na_2S + H_2O \rightleftarrows NaHS + NaOH$; $NaHS + H_2O \rightleftarrows H_2S + NaOH$

Sulfurile metalice manifestă caracter reducător faţă de o serie de oxidanţi : $PbS + 4\ O_3 = PbSO_4 + 4\ O_2$ .Formarea de tiosăruri este caracteristică sulfurilor de Sn ,As,Sb etc :

$$SnS + (NH_4)_2S_2 = (NH_4)_2SnS_3 \ ; \ WS_3 + (NH_4)_2S = (NH_4)_2WS_4$$

O parte din sulfurile metalice, insolubile (FeS_2, Cu_2S, ZnS, PbS) apar şi în natură.Din acest punct de vedere, acestea prezintă o importanţă deosebită în extracţia metalelor.Pe de altă parte,obţinerea unor sulfuri metalice, greu solubile, colorate,serveşte în chimia analitică la identificarea unor cationi metalici.

4.6.Săruri ale acizilor oxigenaţi (oxosăruri)

Se cunoaşte o mare varietate de compuşi care conţin cationi metalici alături de anioni si acizilor oxigenaţi, dintre care mai importanţi sînt :

-Sulfaţi : acizi (hidrogeno-sulfaţi sau bisulfaţi): $M^{I}HSO_4$, $M^{II}(HSO_4)_2$

neutri : $M^{I}_2SO_4$, $M^{II}SO_4$, $M^{III}_2(SO_4)_3$, $M^{IV}(SO_4)_2$

sulfaţi dubli : $M^{I}_2M^{II}(SO_4)_2.6H_2O$; $M^{I}M^{III}(SO_4)_2.12H_2O$, ultimii cunoscuţi sub denumirea de alaunі.

-Sulfiţi acizi si neutri : $M^{I}HSO_3$, $M^{II}(HSO_3)_2$, $M^{I}_2SO_3$, $M^{II}SO_3$

-Nitraţi(azotaţi) si nitriţi(azotiţi): $M^{I}NO_3$, $M^{II}(NO_3)_2$, $M^{III}(NO_3)_3$, $M^{IV}(NO_3)_4$, $M^{I}NO_2$, $M^{II}(NO_2)_2$

-Carbonaţi acizi si neutri : $M^{I}_2CO_3$, $M^{II}CO_3$, $M^{I}HCO_3$, $M^{II}(HCO_3)_2$, carbonaţi dubli : $CaCO_3.MgCO_3$.

-orto- Fosfaţi neutri si acizi: $M^{I}_3PO_4$, $M^{II}_3(PO_4)_2$, $M^{III}PO_4$, $M^{I}H_2PO_4$, $M^{I}_2HPO_4$, $M^{II}HPO_4$, $M^{II}(H_2PO_4)_2$.

-meta-Fosfaţi polimeri : $(M^{I}PO_3)_n$, $[M^{II}(PO_3)_2]_2$.

-Difosfaţi(pirofosfaţi) acizi si neutri : $M^{I}_2H_2P_2O_7$, $M^{I}_4P_2O_7$;

-Oxalaţi: $M^{I}_2C_2O_4$, $M^{II}C_2O_4$;

-Hipocloriţi, cloriţi, cloraţi, perclorati: $M^{I}ClO$, $M^{I}ClO_2$, $M^{I}ClO_3$, $M^{I}ClO_4$ etc.

-Acetaţi : $M^{I}CH_3COO$, $M^{II}(CH_3COO)_2$, $M^{III}(CH_3COO)_3$;

-Tiosulfaţi : $M^{I}_2S_2O_3$, $M^{II}S_2O_3$; Silicaţi, conţinînd diferiţi anioni complecşi ca : $[SiO_4]^{4-}$, $[Si_2O_7]^{6-}$, $[(SiO_3)_n]^{2n-}$.

Cele mai importante săruri metalice derivă de la acizii: sulfuric, nitric(azotic), fosforic şi carbonic.

Sulfaţii se obţin prin următoarele metode generale :

-Dizolvarea metalelor în acid sulfuric :

$M + H_2SO_4 = MSO_4 + H_2$ (M= Zn, Fe, Ni, Mg etc) ;

$M + 2H_2SO_4 = MSO_4 + SO_2 + 2\ H_2O$ (M= Cu, Sn, Pb) ;

-Dizolvarea oxizilor, hidroxizilor sau a carbonaţilor metalici greu solubili în acid sulfuric :

$$M_2O_3 + 3\ H_2SO_4 = M_2(SO_4)_3 + 3\ H_2O\ ;$$

$$2\ M(OH)_3 + 3\ H_2SO_4 = M_2(SO_4)_3 + 6H_2O\ ;$$

$$MCO_3 + H_2SO_4 = MSO_4 + CO_2 + H_2O\ ;$$

-Precipitarea sulfaţilor greu solubili la tratarea sărurilor metalice solubile cu ioni SO_4^{2-} : $Ba^{2+} + SO_4^{2-} = BaSO_4$

-Oxidarea sulfurilor metalice, la cald :

$$PbS + 4\ O_3 = PbSO_4 + 4\ O_2$$

Sulfaţii metalici sînt, în general, săruri cristalizate, solubile sau greu solubile în apă, albe sau colorate diferit : sulfaţii metalelor din grupa a II-A (cu excepţia Be şi Mg), de Sn(II), Pb(II) Ag(I), Hg(I), Mn(III) etc. sînt greu solubili în apă. Sulfaţii metalelor tranziţionale sînt, în general ,coloraţi. O serie de sulfaţi metalici formează cu sulfaţii metalelor alcaline sau de amoniu, sulfaţi dubli dintre care cei mai importanţi sînt sulfaţii dubli ai metalelor monovalente şi trivalente de tipul alaunilor :

$M^{I}M^{III}(SO_4)_2 \cdot 12\ H_2O$; M^{III}= Cr, Al, Fe etc.

Nitraţii metalici se obţin prin următoarele metode generale:

-Dizolvarea metalelor, oxizilor, hidroxizilor sau a carbonaţilor metalici în HNO_3 :

$$Mg + 2HNO_3 = Mg(NO_3)_2 + H_2$$

$$3\ Cu + 8\ HNO_3 = 3\ Cu(NO_3)_2 + 2\ NO + 4\ H_2O\ ;$$

$$ZnO + 2HNO_3 = Zn(NO_3)_2 + H_2O\ ;$$

$$FeCO_3 + 2\ HNO_3 = Fe(NO_3)_2 + H_2O + CO_2$$

-Tratarea oxizilor sau hidroxizilor metalici cu oxizi de azot în prezenţa unui curent de aer :

$$Na_2O + 2\ NO_2 + 1/2\ O_2 = 2\ NaNO_3\ ;$$

$$2\ NaOH + NO_2 + NO + [illegible]\ O_2 = 2\ NaNO_3 + H_2O$$

Nitraţii metalici sînt substanţe cristalizate, de culoare albă sau colorați diferit (în cazul metalelor tranziţionale), solubili în apă. Interesantă este comperterea lor la încălzire. Astfel, nitraţii alcalini se descompun cu formare de nitriţi şi O_2 :

$$NaNO_3 \longrightarrow NaNO_2 + 1/2\ O_2$$

Nitraţii metalelor grele trec prin descompunere în oxizii metalici corespunzători, cu degajare de NO_2 şi O_2 :

$$Pb(NO_3)_2 \longrightarrow PbO + 2\ NO_2 + 1/2\ O_2$$

Nitraţii metalelor nobile se descompun cu formare de metal, NO_2 şi O_2 : $Au(NO_3)_3 \longrightarrow Au + 3\ NO_2 + 3/2\ O_2$.

Nitraţii metalelor din grupele III-A .....VI-A şi cei ai metalelor tranziţionale hidrolizează în soluţie apoasă, cu reacţie acidă :

$$Pb(NO_3)_2 + H_2O \rightleftarrows Pb(OH)(NO_3) + HNO_3$$

Fosfaţii metalici, neutri şi acizi, se obţin prin următoarele metode :-Neutralizarea parţială sau totală a H_3PO_4 cu hidroxizi sau carbonaţi metalici :

$$H_3PO_4 + NaOH \overset{pH=5}{=\!=\!=} NaH_2PO_4 + H_2O\ ;$$

$$NaH_2PO_4 + NaOH \overset{pH=10}{=\!=\!=} Na_2HPO_4 + H_2O\ ;$$

$$Na_2HPO_4 + NaOH \overset{pH=14}{=\!=\!=} Na_3PO_4 + H_2O$$

-Dizolvarea oxizilor metalici în acid fosforic :

$$3\ MO + 2\ H_3PO_4 = M_3(PO_4)_2 + 3\ H_2O\ ;$$

-Precipitarea ionilor metalic cu fosfaţi solubili:

$$3\ Zn^{2+} + 4\ Na_2HPO_4 = Zn_3(PO_4)_2 + 2NaH_2PO_4 + 6\ Na^+$$

Fosfaţii neutri ai metalelor alcaline (cu excepţia celui de litiu) se dizolvă în apă cu reacţie alcalină. Ceilalţi fosfaţi neutri sînt greu solubili în apă. In general, fosfaţii acizi sînt mai solubili decît fosfaţii neutri. Din punct de vedere termic, fosfaţii neutri sînt mai stabili decît cei acizi. Calcinarea fosfaţilor secundari decurge cu obţinerea pirofosfaţilor iar a celor primari- la obţinerea metafosfaţilor :

$$2\ M^I_2HPO_4 \longrightarrow M^I_4P_2O_7 + H_2O\ ;\ n\ M^IH_2PO_4 \longrightarrow (MPO_3)_n + nH_2O$$

O serie de fosfaţi metalici se găsesc şi în natură ($Ca_3(PO_4)_2$, YPO_4, $LaPO_4$ etc.

Carbonaţii metalici (neutri şi acizi) se obţin prin :

-Tratarea hidroxizilor metalici cu carbonat de amoniu :

$$2\ MOH + (NH_4)_2CO_3 = M_2CO_3 + 2\ NH_3 + 2\ H_2O\ ;$$

-Barbotarea unui curent de CO_2 prin soluţia sau suspensia unor hidroxizi metalici solubili :

$$CO_2 + M(OH)_2 = MCO_3 + H_2O\ ;\ M(OH)_2 + 2\ CO_2 = M(HCO_3)_2$$

-Precipitarea carbonaţilor greu solubili din soluţii conţinînd ioni metalici M^{n+}, la tratare cu carbonaţi solubili :

$$M^{2+} + CO_3^{2-} = MCO_3$$

-Prin reacţia de dublu schimb de tipul :

$$NH_4HCO_3 + M^+ = MHCO_3 + NH_4^+$$

-Calcinarea carbonaţilor acizi conduce la formarea carbonaţilor neutri : $2\ MHCO_3 \xrightarrow{t^o} M_2CO_3 + CO_2 + H_2O$

Carbonaţii acizi ai metalelor alcaline sînt mai puţin solubili în apă decît carbonaţii neutri ; la celelalte metale, carbonaţii neutri sînt mai greu solubili decît cei acizi. Carbonaţii neutri ai metalelor alcaline (cu excepţia celui de Li) cît şi cei acizi, solubili în apă, prezintă hidroliză bazică. În natură, metalele se găsesc frecvent sub formă de carbonaţi greu solubili, ca de exemplu: $CaCO_3$, $MgCO_3$, $FeCO_3$, $ZnCO_3$, $PbCO_3$ etc.

4.7. Combinaţii conţinînd metalele sub formă de anioni

In afară de sărurile acizilor oxigenaţi, o serie de metale au proprietatea de a forma, în stări de oxidare superioare, combinaţii ce conţin metalele sub formă de anioni, ca de exemplu : CrO_4^{2-}(cromaţi), $Cr_2O_7^{2-}$(dicromaţi), MoO_4^{2-}(molibdaţi), WO_4^{2-}(wolframaţi), MnO_4^{2-}(manganaţi), MnO_4^- (permanganaţi), RuO_4^{2-}(rutenaţi), RuO_4^- (perrutenaţi), VO_4^{3-} (vanadaţi), TiO_3^{2-}(titanaţi) etc. Dintre acestea, mai importante sînt : permanganaţii, manganaţii, cromaţii, dicromaţii, vanadaţii, titanaţii.

Cromaţii metalici, săruri ale acidului cromic, H_2CrO_4, cunoscut numai în soluţie, se pot obţine prin următoarele metode generale :

-oxidarea compuşilor de Cr(III), în soluţii alcaline cu oxidanţi ca : halogeni, H_2O_2, PbO_2 etc. :

$$2\ K[Cr(OH)_4] + 3\ Cl_2 + 8\ KOH = 2\ K_2CrO_4 + 6\ KCl + 8\ H_2O$$

-topirea alcalin-oxidantă a Cr_2O_3 :

$$2\ Cr_2O_3 + 4\ Na_2CO_3 + 3\ O_2 = 4\ Na_2CrO_4 + 4\ CO_2$$

-prin reacţii de precipitare :

$$M^{2+} + CrO_4^{2-} = MCrO_4$$

Dicromaţii se obţin prin acidularea soluţiilor apoase de cromaţi : $2\ Na_2CrO_4 + 2\ H_2SO_4 = Na_2Cr_2O_7 + 2\ NaHSO_4 + H_2O$

Dicromaţii greu solubili se obţin prin reacţii de dublu schimb :

$$2\ Ag^+ + Cr_2O_7^{2-} = Ag_2Cr_2O_7$$

Cromaţii şi dicromaţii sînt utilizaţi ca agenţi oxidanţi (în mediu acid).

Permanganaţii sînt săruri ale acidului permanganic, $HMnO_4$, un acid tare, stabil în soluţii apoase numai pînă la concentraţii de 20%. Permanganaţii alcalini, solubili în apă, se obţin prin :

-oxidarea sărurilor de Mn(II) cu apă de brom, în mediu alcalin:

$$2\ MnCl_2 + 5\ Br_2 + 16\ KOH = 2\ KMnO_4 + 10\ KBr + 4KCl + 8H_2O\ ;$$

-oxidarea manganaţilor cu clor :

$$2\ K_2MnO_4 + Cl_2 = 2KMnO_4 + 2\ KCl$$

Permanganaţii sînt utilizaţi în chimie ca oxidanţi, caracterul oxidant depinzînd de mediul de reacţie. Astfel, în mediu acid, ionul MnO_4^- se reduce la Mn(II), în mediu neutru- la Mn(IV), iar în mediu alcalin - la Mn(VI) :

$MnO_4^- + 8H^+ + 5\ e^- = Mn^{2+} + 4\ H_2O\ ;\ \mathcal{E}^\circ = 1,5\ V;$

$MnO_4^- + 2\ H_2O + 3\ e^- = MnO_2 + 4\ HO^-;\ \mathcal{E}^\circ = 0,85\ V;$

$MnO_4^- + e^- = MnO_4^{2-}\ ;\ \mathcal{E}^\circ = 0,5\ V$

Manganaţii se obţin prin topirea MnO_2 cu baze sau carbonaţi alcalini, în prezenţa aerului :

$$MnO_2 + 2\ KOH + 1/2\ O_2 = K_2MnO_4 + H_2O$$

Manganaţii prezintă culoarea verde; cei de Na^+ şi K^+ sînt solubili în apă. Manganaţii sînt stabili numai în soluţii puternic bazice. În soluţii acide, neutre sau slab alcaline suferă uşor un proces de dismutaţie :

$$3\ K_2MnO_4 + 2\ H_2O \underset{OH^-}{\overset{H^+}{\rightleftharpoons}} 2\ KMnO_4 + MnO_2 + 4\ KOH$$

Din punct de vedere redox, manganaţii pot funcţiona atît ca oxidanţi cît şi ca reducători.

4.8. COMBINAȚII COMPLEXE

4.8.1. Generalități

Combinațiile chimice care se formează prin coordinarea la un atom (ion) central (de regulă metalic), cu rol de generator de complex $M(M^{n+})$, a unor molecule neutre sau ioni negativi, cu rol de liganzi, L, poartă numele de combinații complexe sau coordinative. Schema generală a unei reacții cu formare de combinații complexe este redată prin echilibre de tipul :

$$M^{p+} + n\,L \rightleftarrows \left[ML_n\right]^{p+} \text{, unde L= moleculă neutră, sau}$$

$$M^{p+} + n\,L^{m-} \rightleftarrows \left[ML_n\right]^{+p-m.n} \text{, unde L= ion negativ.}$$

Formarea combinațiilor complexe a fost explicată pentru prima dată de către A.Werner (1893), întemeiatorul teoriei coordinației, care arată că metalele posedă două tipuri de valențe :

-valențe primare care se manifestă în compuși de ordinul I, ca de exemplu : $CoCl_2$, $FeCl_3$, $Fe(OH)_3$ etc.

-valențe secundare (reziduale) care sînt satisfăcute în compuși cu molecule neutre sau anioni - compuși de ordinul II, ca de exemplu : $[CoCl_4]^{2-}$, $[FeCl_4]^{-}$, $[Fe(OH)_4]^{-}$ etc.

In prezent, capacitatea ionilor metalici de a forma combinații complexe este corelată cu proprietatea lor de a funcționa ca acizi Lewis, și deci, cu tendința lor de a accepta electroni, formînd legături covalent- coordinative sau dative. In acest sens, reacțiile cu formare de combinații complexe sînt considerate ca reacții între acizi Lewis și baze Lewis. Acizii Lewis (A) sînt specii chimice cu deficit electronic ce au tendința de a accepta electroni, iar bazele Lewis (D) sînt specii chimice cu exces de electroni ce manifestă tendința de a ceda una sau mai multe perechi de electroni neparticipanți. Rezultatul interacțiunii lor îl constituie aductul AD:

$$A + :D \rightleftharpoons A \leftarrow :D$$

Ca acceptori de electroni pot funcționa : ionul de hidrogen (H^+), moleculele deficitare în electroni și ,în general ionii metalelor și ,în mod special, cei ai metalelor tranziționale care posedă orbitale d incomplet ocupate cu electroni. De aceea, metalele tranziționale sînt generatorii tipici de combinații complexe.

Cu privire la liganzi (donori), aceștia trebuie să posede perechi de electroni neparticipanți, respectiv capacitatea de a dona electroni acceptorului, formînd legături donor-acceptor (dative) cu

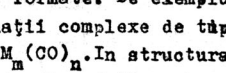
atomul central.

Conform teoriei clasice a coordinației, într-o combinație complexă, un ion încărcat pozitiv ocupă locul central și este numit generator de complex. În jurul său, în imediata apropiere, sînt coordinați un anumit număr de ioni de semn contrar sau molecule neutre, cu rol de liganzi sau adenzi, după o anumită geometrie, formînd sfera interioară de coordinație a combinației complexe. Numărul total de legături realizate între atomul central și liganzi poartă numele de număr de coordinație, n, care poate lua valori cuprinse între 2 și 9. Restul ionilor care se găsesc la distanță mai mare de atomul central formează sfera exterioară sau sfera de ionizare. În scrierea formulelor combinațiilor complexe, cele două sfere sînt separate prin paranteze drepte; exemple :

$$Na_3[Co^{III}(NO_2)_6]; [Cu(NH_3)_4]SO_4 ; [Cr(NH_3)_6][Co(NO_2)_6]$$

Liganzii pot prezenta structuri electronice diferite. Astfel, există liganzi care posedă una sau mai multe perechi de electroni neparticipanți prin intermediul cărora formează legături dative de tip σ, fără însă să prezinte orbitale vacante capabile de a accepta electroni de la atomul central pentru a forma legături suplimentare. Așa se comportă liganzi ca : H_2O, NH_3, F^-, HO^-, $R\text{-}NH_2$; aceștia sînt liganzi σ-donori. Pe de altă parte, o serie de liganzi cum sînt alchemele, $R\text{-}CH{=}CH_2$, alchinele, $HC{\equiv}CH$, benzenul, C_6H_6, pot realiza legături dative prin intermediul electronilor π. Ei se numesc liganzi π-donori și dau naștere unei clase speciale de complecși π.

Alți liganzi ca : CO, CN^-, NO_2^-, R_3P, R_2S etc. conțin și orbitale vacante care pot accepta electroni de la generatorul de complex formînd legături suplimentare de tip π care se suprapun peste legăturile σ-donoare formate. De exemplu, metalele tranziționale formează cu CO combinații complexe de tipul carbonililor metalici cu formula generală $M_m(CO)_n$. În structura acestor carbonili, legătura metal-ligand poate fi redată pe baza reprezentării :



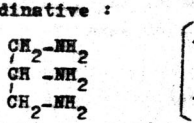
în care legătura π suplimentară se realizează prin donarea inversă (retrodonare sau "back- bonding") de electroni dintr-un orbital d ocupat al atomului central către un orbital de antilegătură π^* al moleculei de ligand (CO)

Tipuri de liganzi. Liganzii pot fi de tipul moleculelor neutre, anorganice sau organice : H_2O, NH_3, C_6H_5N (piridină, notată py) $H_2N-CH_2CH_2-NH_2$ (etilendiamină, notată en) etc. sau a ionilor negativi ca : I^-, HO^-, $S_2O_3^{2-}$, NO_2^-, CO_3^{2-}, $C_2O_4^{2-}$, SH^-, S^{2-} etc.

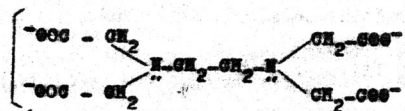
In funcţie de numărul punctelor coordinative, liganzii se împart în: -liganzi monodentaţi : H_2O, NH_3, HO^-, py (un centru bazic) ;

-liganzi bidentaţi, cu două puncte coordinative : CO_3^{2-}, $S_2O_3^{2-}$, $C_2O_4^{2-}$, $H_2N-CH_2-CH_2-NH_2$ (en), $H_3C-\overset{\overset{OH}{|}}{C}=CH-\overset{\overset{O}{||}}{C}-CH_3$ (acetil-acetona , notată acac), 8-hidroxichinolina (oxina, notată "ox") etc.

-liganzi tri- şi polidentaţi, cu trei sau mai multe puncte coordinative :

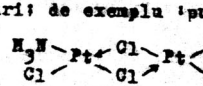


(triamino-propan) tridentat

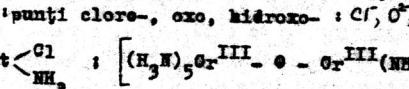


(anionul acidului etilen-diamin-tetraacetic, EDTA)ligand hexadentat.

Cînd liganzii cu mai multe puncte coordinative formează legături chimice, în acelaşi timp, cu doi sau mai mulţi atomi metalici ei poartă numele de liganzi în punte, şi formează complecşi polinucleari: de exemplu : punţi cloro-, oxo, hidroxo- : Cl^-, O^{2-}, OH^-;



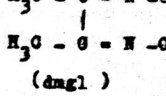
(punţi cloro-)



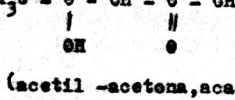
(punţi oxo-)

După natura atomului donor, liganzii se clasifică în : liganzi N-donori (NH_3, py, en), O-donori (H_2O, acac, $C_2O_4^{2-}$, CO_3^{2-} etc), S-donori (S^{2-}, HS^-, tiofen), liganzi micşti, ca de exemplu N- şi O-donori : oxina, dimetil-glioxima (dmgl) etc.:

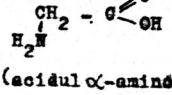
(ionul oxalat)



(dmgl)



(acetil -acetona,acac)



(acidul α-amino-acetic,gl)

(tiofen)

Numărul de coordinaţie, n.c., reprezintă numărul total de legături simple şi coordinative pe care le formează atomul central cu liganzii şi variază între 2 şi 9. Frecvent el are valorile 4 şi 6. Numărul de coordinaţie al atomului central este variabil şi depinde de: starea de oxidare a atomului central, natura liganzilor, condiţiile de sinteză, temperatură, pH, concentraţie etc.

Sarcina electrică şi clasificarea combinaţiilor complexe

Sarcina electrică a ionilor complecşi este dată de suma algebrică a sarcinilor electrice ale generatorului de complex şi liganzilor ; exemple de calcul :

$\left[\overset{IV}{Pt}Cl_6\right]^X$; $X = (4^+)1+(-1).6 = -2$; $\left[\overset{IV}{Pt}Cl_6\right]^{2-}$;

$\left[\overset{III}{Co}(NO_2)_2(NH_3)_4\right]^X$; $X = (3+).1+(-1).2+(0)-4=+1$;

$\left[\overset{II}{Pt}(NH_3)_2Cl_2\right]^X$; $X = (+2).1+(-1).2 = 0$

In funcţie de sarcina electrică, combinaţiile complexe se împart în :

-complecşi cationici : $/\overset{II}{Cu}(NH_3)_4/^{2+}$; $/\overset{III}{Co}(NH_3)_6/^{3+}$

-complecşi anionici : $/\overset{II}{Pt}Cl_4/^{2-}$; $/\overset{III}{Co}(NO_2)_6/^{3-}$;

-complecşi nealectroliţi : $/\overset{II}{Pt}(NH_3)_2Cl_2/^{0}$; $/\overset{III}{Cr}(NH_3)_3(NO_2)_3/^{0}$

4.8.2. Nomenclatura combinaţiilor complexe

Nomenclatura combinaţiilor complexe, ca de altfel şi a celorlalţi compuşi anorganici şi organici, se stabileşte în conformitate cu regulile elaborate de Uniunea Internaţională de Chimie Pură şi Aplicată (International Union of Pure and Applayed Chemistry) I.U.P.A.C. In cadrul acestei Uniuni există o Comisie de Nomenclatură a Chimiei Anorganice care se reuneşte periodic pentru studierea şi discutarea amplă a regulilor de nomenclatură. In ţara noastră, actualmente, sînt în vigoare regulile stabilite şi revizuite continuu în perioada 1960-1971, apărute într-o ediţie engleză , sub denumirea de "carte roşie". Aceste reguli au fost adaptate la noi în ţară, în funcţie de specificul limbii române.

In scrierea formulelor combinaţiilor complexe, după simbolul atomului central, se notează liganzii în ordinea : liganzi anionici, liganzi neutri, cu închiderea întregii entităţi complexe în paranteze pătrate. Ordinea scrierii liganzilor în cadrul fiecărei clase este

cea alfabetică a simbolurilor. De exemplu : $[CoCl_2(NO_2)(NH_3)_3]^0$. In denumirea combinaţiei complexe, cu atomul central înaintea liganzilor, se utilizează prefixe multiplicative ca : di-, tri-, tetra-, sau bis-, tris-, tetrakis-.

In general, denumirile liganzilor au terminaţia :-o. De exemplu : O^{2-}(oxo), OH^- (hidroxo), F^- (fluoro) etc. Alţi liganzi anionici, printre care cei ce provin din molecule organice prin ionizare, primesc terminaţia " -ato" ; de exemplu : CH_3COO^- (acetato); $C_2O_4^{2-}$(oxalato), $H_3C-\underset{O}{C}-CH=\underset{O}{C}-CH_3$ (acetil-acetonato) etc.

Denumirea liganzilor de tip moleculă neutră rămîne, în general, neschimbată. Totuşi ,molecula de apă ,H_2O şi de amoniac, NH_3, ca liganzi în complecşi, se denumesc : "aqua" respectiv „ammin" iar moleculele CO şi NO, ca liganzi, se denumesc carbonil ,respectiv nitrozo.

Cationii şi complecşii neutri nu primesc o terminaţie specială. Anionii, în schimb, primesc terminaţia "at" urmată de precizarea,în paranteze mici, a stării de oxidare a atomului central.

Combinaţiile complexe se scriu începînd cu cationul şi apoi anionul dar se citesc, în limba română, începînd cu anionul.După normele I.U.P.A.C., complecşii se scriu la fel dar se citeşte mai întîi cationul ; de exemplu :

$K_3[\overset{III}{Fe}(CN)_6]$; hexaciano-ferat(III) de potasiu ;

$[\overset{III}{Co}(NH_3)_6]Cl_3$; clorură de hexaammin cobalt(III) ;

$[\overset{III}{Cr}(NO_2)_3(NH_3)_3]$; triammin-trinitro crom(III) ;

$[\overset{III}{Fe}(acac)_3]^0$; tris-(acetil-acetonato) fier (III).

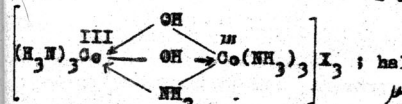
4.8.3.Tipuri generale de combinaţii complexe

Combinaţiile complexe se clasifică în funcţie de diferite criterii şi anume :

1.După numărul atomilor centrali, respectiv a sferelor de coordinaţie :

-Complecşi mononucleari ,ce conţin o singură sferă de coordinaţie : $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$, $[Fe(CO)_5]^0$, $[Cr(acac)_3]^0$ etc

-Complecşi di- şi polinucleari, cu două sau mai multe sfere de coordinaţie, în care atomii centrali se leagă prin punţi (una sau mai multe). Punţile se denumesc astfel : OH- "ol" ;NH_2-"amido" $^-O-O^-$ -"peroxo" etc. şi sînt precedate de prefixul μ .Exemple :



halogenură de hexaammin-μ-diol-μ-amido-dicobalt (III)

;halogenură de decaammin-μ-peroxo-dicobalt(III).

2.In funcţie de natura atomilor donori din liganzi :

-complecşi cu liganzi N-donori : $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$, $[Ni(en)_3]^{2+}$;

-complecşi cu liganzi O-donori : $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$, $[Fe(acac)_3]^{0}$;

- complecşi cu liganzi S-donori : $[AsS_4]^{3-}$, $[Co(SCN)_4]^{-}$;

-complecşi cu liganzi halogen-donori : $[ZnI_4]^{2-}$, $[Hg\ I_4]^{2-}$;

-complecşi cu liganzi mieşti : $[Co(NH_3)_5X]^{2+}$, $[Cr(SCN)_4(NH_3)_2]^{-}$

3.In funcţie de tipul liganzilor :

-acvo-complecşi, cu molecule de apă ca liganzi : $[M(H_2O)_6]^{2+}$;

-hidroxo-complecşi, cu ionii HO^- ca liganzi : $[M(OH)_4]^{-}$;

-acido-complecşi ,în care liganzii sînt de tipul ionilor negativi (radicali acizi) :halogeno-,nitrito-,ciano-complecşi : $[MX_6]^{3-}$, $[M(NO_2)_6]^{3-}$, $[M(CN)_6]^{3-}$ etc.

-amino- complecşi, cu liganzi de tipul amoniacului sau al aminelor organice : $[M(NH_3)_6]^{3+}$, $[M(NH_3)_4]^{2+}$, $[Ni(en)_3]^{2+}$.

4. In funcţie de numărul de coordinaţie al atomului central, care determină şi geometria combinaţiei complexe ; complecşi di-, tri-, tetra-, penta-, hexa-, etc. coordinaţi.

4.8.4.Relaţia dintre numărul de coordinaţie şi geometria combinaţiilor complexe

Numărul de coordinaţie depinde de natura ionului central şi de tura liganzilor ,adică de starea de oxidare şi de structura electro- ă a ionului central cît şi de dimensiunile lui şi a liganzilor. alte cuvinte, liganzii ocupă anumite poziţii în jurul generato- lui de complex - complexul prezintă o anumită geometrie de coordi- ţie.

a.Complecşi dicoordinaţi, ML_2, cu n=2, pe care îi formează o ie de cationi ca : Cu(I), Ag(I), Au(I). Complecşii corespunză- i prezintă o structură liniară, $L \longrightarrow M \longleftarrow L$, atomul central ind într-o stare de hibridizare de tipul sp, ds sau dp. Exemple:

$[CuCl_2]^-$, $[Ag(NH_3)_2]^+$, $[Au(CN)_2]^-$ etc.

b.Complecsi tricoordinati, ML_3, cazuri mai rare,se întîlnesc la ionii Ag(I) şi Hg(II). Prezintă o structură plană, triunghiulară, corespunzătoare hibridizării sp^2, d^2s sau dp^2. Exemple :

$$[Ag(PR_3)_3]^+ \; ; \; [HgL_3]^-.$$

In general, numărul de coordinaţie n=3 se întîlneşte în cazul unor anioni ai nemetalelor uşoare ,ca de exemplu : CO_3^{2-}, NO_3^-. Toate aceste specii chimice prezintă structură trigonală - plană, de triunghi echilateral, cu trei legături coplenare formînd unghiuri de valenţă de 120° ;fig.4.1.

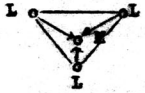


Fig.4.1. Geometria trigonală a complecşilor de tip ML_3

c.Complecsi tetracoordinati , cu formula generală ML_4, sînt frecvent întîlniţi mai ales la ionii metalelor tranziţionale . Structura spaţială a acestora poate fi :

- plan-pătrată (fig.4.2.a.), prin hibridizări dsp^2, d^2p^2 sau dsf^2. Astfel de structuri se întîlnesc la complecşi ca : $[Mn(H_2O)_4]^{2+}$, $[Ni(CN)_4]^{2-}$, $[Pd(NH_3)_4]^{2+}$, $[Pt(CN)_4]^{2-}$, $[Au(CN)_4]^-$, $[AuCl_4]^-$ etc.

-tetraedrică (fig.4.2.b.), prin hibridizări sp^3, spd^2, sf^3, în cazul complecşilor :

$[M^{II}X_4]^{2-}$, cu X=Cl, Br,I şi M= Mn,Fe,Co,Ni,Cu, Zn ;

$[M^{III}X_4]^-$, cu X=Cl,Br,I şi M= V, Fe ...;

$[M^{II}(CN)_4]^{2-}$, cu M=Zn,Cd,Hg ; $[Ni(CO)_4]$, $[BeF_4]^{2-}$, MnO_4^-, SO_4^{2-}, NH_4^+, ClO_4^- etc.

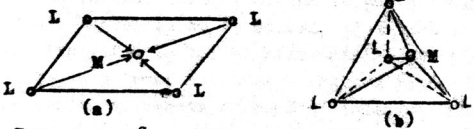
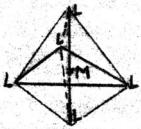


Fig. 4.2. Geometria complecşilor cu n=4 ;a.configuraţie plan-pătrată; b.configuraţie tetraedrică .Unghiurile de valenţă au valorile de 90° respectiv 109°28'.

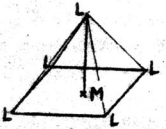
d.Complecsi pentacoordinati , ML_5, cu frecvenţă redusă,ce prezintă două tipuri de geometrii :

-bipiramidal-trigonală, fig.4.3.a., prin hibridizări dsp^3 sau d^3sp, ca în cazul complecşilor : $[Fe(CO)_5]^0$, $[Mn(CO)_5]^0$, $[Ru(CO)_5]^0$, $[Co(CN)_5]^{2-}$, $[MnF_5]^{-}$, $NbCl_5$, $TaCl_5$ şi $MoCl_5$ (în stare de vapori);

-piramidă pătratică, cu hibridizare de tip d^4s sau d^2sp^2 (fig.4.3.b.), ce în cazul complecşilor : $[MnF_5]^{2-}$, $[MnCl_5]^{2-}$, $[NiBr_3(P(C_2H_5)_3)_2]$.



(a)



(b)

Fig.4.3. Geometria complecşilor cu n=5.
a.bipiramidal-trigonală şi b.piramidă pătratică

e.Complecşi hexacoordinaţi, cu formula generală ML_6. Aceştia sînt cei mai comuni şi corespund unei configuraţii octaedrice (bipiramidă pătratică) ;fig.4.4. Ei corespund atomilor centrali cu hibridizări de tipul d^2sp^3, d^2sf^3 sau sp^3d^2. Dintre numeroasele grupe de combinaţii complexe cu această structură,mai importante sînt :

$[M^{II}(H_2O)_6]^{2+}$, cu M=Mn,Fe,Ni,Co,Cu,Zn ;

$[M^{IV}X_6]^{2-}$, cu M=Mn,Os,Ir,Rh,Pt ;

$[M^{III}(CN)_6]^{3-}$, cu M=Mn, Fe, Co ;

$M(CO)_6$, cu M= Cr,Mo,W.

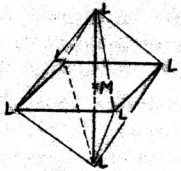


Fig.4.4. Geometria complecşilor cu n=6 (geometrie octaedrică)

f.Complecşi cu numere de coordinare mai mari decît 6: heptacoordinaţi, ML_7, octacoordinaţi, ML_8 şi nonacoordinaţi, ML_9. Aceşti cîmplecşi au structuri mai complicate şi se întîlnesc la o serie de ioni ai metalelor tranziţionale grele, la lantanide şi actinide.

Complecşii cu n.c.=7 prezintă trei tipuri de poliedre de coordinaţie, şi anume :

-bipiramidă pentagonală (d^3sp^3),pentru: $[UF_7]^{3-}$,$[UO_2F_5]^{3-}$;

-octaedru (mono)-piramidal (d^5sp), pentru $[NbOF_6]^{3-}$;

-prismă trigonală (mono)-piramidală (d^4sp^2),pentru $[TaF_7]^{2-}$.

Complecşii cu n.c.=8 prezintă geometrii diferite, dintre care mai importante sînt:

-antiprismă pătratică (d^4sp^3), la $[ZrF_8]^{4-}$, $[Mo(CN)_8]^{4-}$;

-dodecaedru trigonal, pentru ionii : $[Mo(CN)_8]^{4-}$(solid) ;

-bipiramidă hexagonală ($f^2d^3sp^2$), în cazul ionilor :

$$[UO_2(CH_3COO)_3]^-,\ [PuO_2(CH_3COO)_3]^-,\ [NpO_2(CO_3)_3]^{4-}$$

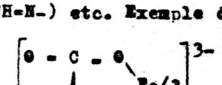
Complecşii cu n.c.=9, ML_9, corespund hibridizării de tip d^5sp^3 şi prezintă o structură de prismă tri-piramidală, caracteristică complecşilor : $[ReH_9]^{2-}$, $[TcH_9]^{2-}$, $[Nd(H_2O)_9]^{3+}$.

4.8.5. Clase speciale de combinaţii complexe

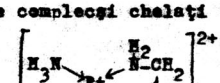
Din multitudinea tipurilor de combinaţii complexe se desprind cîteva clase speciale de complecşi cu interes teoretic şi practic deosebit.

Complecşi chelaţi şi complecşi interni

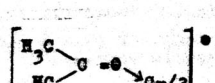
Complecşii chelaţi (Morgan ,1920) sînt complecşii ionilor metalici cu liganzi bi- sau polidentaţi, în molecula cărora se formează homo- sau heterocicluri ce imprimă complexului o stabilitate deosebită (în special în cazul celor formate din 5 sau 6 membri). Deoarece atomul central este "prins" de liganzi ca într-un cleşte, compusul rezultat este denumit "chelat" de la cuvîntul grecesc ce semnifică cleşte. Dintre liganzii cu efect "chelatant" fac parte : anionii divalenţi ($C_2O_4^{2-}$, CO_3^{2-} etc.) ,diaminele organice (en), β-dicetonele (acac), amino-acizii (acidul α-aminoacetic- "gl"), bazele Schiff orto-substituite (combinaţii organice ce conţin legătura -CH=N-) etc. Exemple de complecşi chelaţi :



$[Fe(C_2O_4)_3]^{3-}$



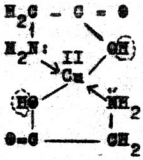
$[Pt(NH_3)_2(en)]^{2+}$



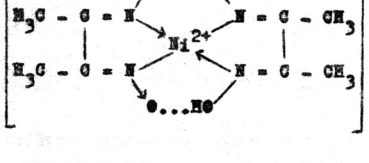
$[Cr(acac)_3]^0$

Complecşii interni (Ley, 1926) sînt chelaţi metalici în care atomii centrali formează cu liganzii di- sau polidentaţi, polifuncţionali, atît legături covalent- simple cît şi legături dative. Dintre liganzii polifuncţionali, cei mai importanţi sînt : α-dioximele (dimetil-glioxima, H_2Dmgl), β-dicetonele (acac), amino-acizii (gl), bazele Schiff orto- substituite şi, în general, liganzi în ale căror molecule se găsesc atît grupări donoare de electroni-prin

care se realizează legături dative, cît şi grupări cu atomi de hidrogen ionizabili, care formează cu atomul central legături covalent-simple .Exemple de astfel de liganzi: acidul α-amino-acetic sau glicocolul (glicina),gl, acetil-acetona (acac), dimetil-glioxima (H_2dmgl) α-nitroso-β-naftol, oxina, "ox") etc.,care formează complecşi interni ca :



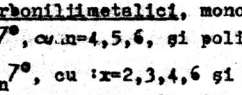
$[Cu(gl)_2]^o$

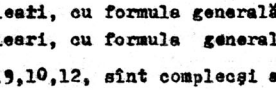


$[Ni(Dmgl)_2]^o$

In general, complecşii interni sînt de tipul *n*electroliţilor, intens coloraţi, greu solubili în apă, dar solubili în solvenţi organici.Pe această bază, formarea lor este folosită în chimia analitică ,la identificarea şi dozarea unor cationi metalici.

Complecşii polinucleari sînt combinaţiile complexe care conţin două sau mai multe sfere de coordinaţie legate prin punţi care pot fi identice sau diferite. In afara complecşilor polinucleari de tipul celor descrişi la pag.96-97, se mai notează , de asemenea , halogenurile polinucleare cu punţi de halogen: exemple : Al_2Cl_6, $(PdCl_2)_n$, $(BeX_2)_n$ etc.:





Carbonilii metalici, mononucleari, cu formula generală $[M(CO)_n]^o$, cu n=4,5,6, şi polinucleari, cu formula generală : $[M_x(CO)_n]^o$, cu :x=2,3,4,6 şi n=8,9,10,12, sînt complecşi ai metalelor tranziţionale, în stare elementară, cu CO. Exemple :$[Fe(CO)_5]^o$ $[Ni(CO)_4]^o$, $[Cr(CO)_6]^o$, $[Mn_2(CO)_{10}]^o$, $[Os_3(CO)_{12}]$, $[Co_4(CO)_{12}]$ etc.

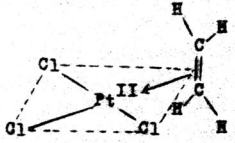
Prin studii de raze X, s-a stabilit că în structura lor se realizează atît legături σ-dative prin donarea unei perechi de electroni neparticipanţi a atomului de carbon către un orbital vacant al atomului metalic, cît şi o legătură π de tip "retrodonare".

Carbonilii metalici, substanţe cu toxicitate mare, se caracterizează printr-o reactivitate ridicată, fiind utilizaţi în sinteza anorganică şi organică

Complecşii π se formează prin coordinarea la atomi centrali a unor molecule neutre sau ioni negativi care joacă rol de liganzi π-donori sau pot realiza legături π prin retrodonare. Dintre aceşti liganzi, notăm : CO, hidrocarburi olefinice ($H_2C = CH_2$), diene (butadiena, $H_2C = CH - CH = CH_2$), benzenul (C_6H_6), ionul ciclopentadienilia ($C_5H_5^-$) etc.

Dintre complecşii π , mai importanţi sînt următorii: carbonilii metalici, complecşii π-olefinici ($[Pt(C_2H_4)Cl_3]^-$), complecşii π-bis-benzenici ($[Cr^{II}(C_6H_6)_2]$), complecşii π-ciclopentadienilici ($M(\pi-C_5H_5)_2$) numiţi metalocene, cu structură de tip "sandwich" etc.

In structura acestor complecşi, legăturile π se formează prin suprapunerea a doi lobi ai orbitalilor liganzilor cu doi lobi ai orbitalilor metalelor (p_x, p_y, d_{xz}): exemple de structuri ale complecşilor π :



$[Pt^{II}(C_2H_4)Cl_3]^-$
ionul tricloro-etilen-platinat (II)

$Cr(\pi-C_6H_6)_2$
bis(benzen)crom

$Fe(\pi-C_5H_5)_2$
bis(ciclopentadienilia)fier

Dintre aceşti compuşi se remarcă complecşii π-ciclopentadienilici, în structura cărora atomul metalic se află între două cicluri de cinci atomi de carbon. Cele două cicluri, constituind două planuri ce pot fi orientate paralel sau unghiular, conţin fiecare 5 electroni π delocalizaţi pe întreg ciclu. Structuri similare se întîlnesc la: $Ti(\pi-C_5H_5)_2$, titanocen, $Zr(\pi-C_5H_5)_2$, zirconocen etc. compuşi cu stabilitate ridicată ce oferă noi posibilităţi de sinteză în chimia anorganică.

Izo- şi hetero-polianioni. Anionii unor acizi oxigenaţi anorganici, polivalenţi, cum sînt: CrO_4^{2-}, MoO_4^{2-}, WO_4^{2-}, VO_4^{3-} şi alţii , sub acţiunea acizilor tari, se transformă prin reacţii de condensare şi complexare intermoleculare în polianioni. Prin condensarea radicalilor acizi(anioni ai acizilor oxigenaţi) de aceeaşi natură se obţin izopolianioni iar în cazul condensării de radicali acizi

diferiţi rezultă heteropolianioni. Corespunzător acestor polianioni, se cunosc poliacizi şi polisăruri.

Formarea polianionilor este caracteristică metalelor: Cr, Mo, W, V; exemple:

$$2\ CrO_4^{2-} + 2\ H^+ \rightleftharpoons Cr_2O_7^{2-} + H_2O \text{ (dicromaţi)};$$

$$3\ CrO_4^{2-} + 4\ H^+ \rightleftharpoons Cr_3O_{10}^{2-} + 2\ H_2O \text{ (tricromaţi)};$$

$$6\ MoO_4^{2-} + 6\ H^+ \underset{pH=6}{\rightleftharpoons} [Mo_6O_{21}]^{6-} + 3H_2O \text{ (hexamolibdaţi)};$$

$$7\ MoO_4^{2-} + 8\ H^+ \underset{pH=5}{\rightleftharpoons} [Mo_7O_{24}]^{6-} + 4H_2O \text{ (heptamolibdaţi)}.$$

Heteropolianionii rezultă prin condensarea oxoanionilor unor metale grele (MoO_4^{2-}, WO_4^{2-}, etc.) în prezenţa unor radicali acizi diferiţi (PO_4^{3-}, SiO_4^{4-} etc), în mediu puternic acid; exemplu:

$$HPO_4^{2-} + 12\ MoO_4^{2-} + 23\ H^+ \rightleftharpoons [PMo_{12}O_{40}]^{3-} + 12H_2O$$

Heteropolicombinaţiile metalelor îşi găsesc o serie de aplicaţii în chimia analitică în calitate de agenţi de precipitare (prin reacţii foarte sensibile), în analiza spectrofotometrică a unor cationi şi anioni, ca schimbători de ioni anorganici, ca indicatori redox reversibili etc.

Importanţa combinaţiilor complexe. Formarea combinaţiilor complexe, în diferite sisteme de reacţie, prezintă un interes teoretic şi practic deosebit.

Notăm, în primul rînd, faptul că asemenea combinaţii joacă un rol important în procesele vitale ale organismelor vii. Astfel, hemoglobina, ce manifestă funcţia de transportor de oxigen, este de fapt o combinaţie complexă a fierului (II) iar clorofila din plante este de fapt o combinaţie complexă a magneziului (II).

Obţinerea unor metale cum sînt: metalele platinice, Cu, Ni, Au, Ag, separarea elementelor rare (lantanide), galvanostegia, sînt numai o parte dintre procesele care se bazează pe formarea şi proprietăţile combinaţiilor complexe.

Formarea combinaţiilor complexe joacă un rol important în procesele de cataliză, în perfecţionarea metodelor de vopsire cu ajutorul mordenţilor, în elaborarea unor noi metode de analiză calitativă şi cantitativă, mai rapide şi mai precise decît cele clasice.

Studiul structurii şi reactivităţii combinaţiilor complexe prin metode moderne au dus la apariţia unor noi modele de investigare a materiei, utile atît în domeniul chimiei cît şi în alte ramuri ale ştiinţelor naturii ca: biochimia, biologia, agrochimia, geologia etc.

5. Metode generale de obținere a metalelor

În general, metalele apar în natură sub formă de combinații și, mult mai rar, sub formă liberă (nativă).Astfel, metalele puternic electropozitive (grupele a I-A, II-A,III-A) apar în natură numai sub formă combinată în diferite minerale, în timp ce metalele seminobile și nobile (Cu, Hg, Ag,Au,Pt)apar în natură și sub formă elementară.

Mineralul reprezintă un corp chimic natural,mai mult sau mai puțin omogen,reprezentat printr-o combinație chimică (oxizi,halogenuri, sulfuri, săruri sle oxoacizilor) sau mai rar,prin elemente native.Mineralele din care se pot extrage, în condiții rentabile, unul sau mai mulți componenți (utili) se numesc minereuri (metalifere sau nemetalifere).

Deobicei minereurile conțin pe lîngă compuși metalici (sau elemente libere) și o serie de impurități numite **steril** sau **gangă**.

Compușii chimici ce constituie partea utilă a unui minereu pot fi de tipul :

-oxizilor (TiO_2, Fe_2O_3, Al_2O_3, WO_3 etc .);
-halogenurilor (cazul metalelor alcaline, Ca...);
-carbonaților ($CaCO_3$, $MgCO_3$, $FeCO_3$ etc);
-fosfaților ($Ca_3(PO_4)_2$, YPO_4) ;
-silicaților (la majoritatea metalelor)

Obținerea metalelor din minereuri naturale constutuie obiectul metalurgiei.Aceasta se împarte în două ramuri :**metalurgia feroasă** (fierul și aliajele lui ,fonta și oțelul) și **metalurgia neferoasă** (Cu,Pb,Ni, Zn, Sn, Cd,Ti,Al,Mg,Ag,Au,Pt etc.)

În vederea obținerii metalelor, minereurile naturale,așa cum rezultă din exploatările miniere, nu pot fi utilizate direct pentru extragerea elementelor utile decît după ce au fost supuse unor operații preliminare.

Procesul de obținere a metalelor cuprinde următoarele etape :

a.Efectuarea unor operații de concentrare a minereului în component util;

b.Aducerea compusului metalic în condiții convenabile (în privința formei și dimensiunilor particulelor, proprietăți fizice, compoziție chimică) în vederea prelucrării ulterioare ;

c.Obținerea propriu-zisă a metalelor

a.**Concentrarea minereurilor** se realizează în scopul creșterii conținutului în component util.Aceasta se obține prin utiliza-

rea unor procedee mecanice şi fizice. Dintre procedeele mecanice mai utilizate sînt: levigaţia, flotaţia. Se mai utilizează, de asemenea, separarea gravimetrică şi separarea magnetică.

Prin levigaţie, în urma spălarii materialului, sfărîmat, cu apă componentele minereului se separă în funcţie de densitatea lor ; metoda se aplică, în special, în metalurgia metalelor grele.

Concentrarea minereurilor prin flotaţie se bazează pe fenomenul de adsorbţie şi de udare. In principiu, minereul măcinat este introdus într-o celulă de flotaţie (de regulă o baterie de flotaţie) care conţine o emulsie de ulei sau spumă, cînd în urma agitării sub un curent de aer, se separă două parţi : o parte hidro(oleo) fobă, care conţine de regulă, particulele componentelor utile (de exemplu sub formă de sulfură metalică) cu proprietăţi slabe de udare ,care "floteaza" la suprafaţa celulei , şi o parte hidrofilă (liofilă), sub formă de nămol, care conţine sterilul cu proprietăţi de udare mai pronunţate. Separarea celor două straturi este favorizată de agitarea pulberii de minereu cu apă. Eficacitatea separării poate fi îmbunătăţită prin adăugare de agenţi de flotaţie cu rol de spumanţi şi de colectori .Spumanţii sînt substanţe organice hidrofobe- hidrofile cu activitate superficială, cu mase moleculare şi solubilitate medii. Din această clasă fac parte :uleiul de pin, uleiul de eucalipt, uleiul de terebentină etc. Colectorii sînt substanţe organice polare-nepolare ce acţionează la suprafaţa particulelor mineralului, prin reacţii chimice, de chemosorbţie sau adsorbţie ,pentru a mări caracterul hidrofob al mineralelor, reducîndu-le udabilitatea.

Procedeele magnetăce se utilizează în special la îmbogăţirea minereurilor ce conţin oxizi de fier sau alte materiale magnetice.

Metodele chimice de îmbogăţire a minereurilor sînt mai costisitoare, deoarece implică un număr mare de operaţii de solubilizare, filtrare, precipitare, redizolvare etc. De regulă se utilizează diferite variante de dizolvare selectivă a componentelor utile cu agenţi chimici adecvaţi, ca de exemplu : dizolvarea oxizilor de cupru şi a carbonaţilor de cupru cu H_2SO_4 diluat ;dizolvarea Ag sau a Au cu cianuri alcaline (procedeul cianurării)etc.

b. Aducerea materialului în condiţii convenabile unei prelucrări ulterioare se realizează prin intermediul unor operaţii ca: uscare, sfărîmare, clasare, calcinare, prăjire, aglomerare etc. Dintre acestea, uscarea se efectuează în vederea îndepărtării apei iar calcinarea- în scopul transformării compusului metalic într-o

formă uşor de prelucrat ulterior. De exemplu, sulfurile metalice se prăjesc oxidativ iar carbonaţii metalici se calcinează, în ambele cazuri obţinîndu-se oxizi metalici :

$$4FeS_2 + 11O_2 = 2Fe_2O_3 + 8SO_2 \; ; \; ZnS + 3/2O_2 = ZnO + SO_2$$

$$ZnCO_3 \xrightarrow{t^o} ZnO + CO_2$$

c. Obţinerea propriu-zisă a metalelor constă, în principiu, în realizarea procesului de reducere : $M^{n+} + ne^- = M^0$. Aceasta, deoarece în majoritatea compuşilor naturali metalele se găsesc în stări de oxidare pozitive, iar compuşii au caracter salin. De regulă, se preferă forma de oxid metalic ca fiind cea mai uşor reductibilă. Sînt, însă, cazuri cînd se supun reducerii şi alţi compuşi , ca de exemplu : halogenuri, sulfuri, combinaţii complexe.

Metodele generale de obţinere a metalelor se clasifică în funcţie de chimismul proceselor şi a sursei energetice ce stau la baza extragerii metalelor.

In funcţie de chimismul proceselor de obţinere a metalelor, distingem trei metode generale :

1. Descompunerea termică a unor combinaţii metalice ;

2. Reducerea chimică (metoda deslocuirii) ,pe cale uscată sau pe cale umedă ;

3. Reducerea electrolitică (reducerea catodică) a combinaţiilor metalice, în topitură sau în soluţie apoasă .

In funcţie de natura sursei energetice utilizate, metalele se obţin prin următoarele procedee:

a. Pirometalurgice, ce utilizează agentul termic drept sursă de energie. Acestea intervin la obţinerea metalelor prin descompunerea termică a unor combinaţii ;

b. Hidrometalurgice, care implică efectuarea unor operaţii (solubilizare, filtrare, precipitare)în soluţie apoasă. Este cazul reducerii chimice a combinaţiilor metalice pe cale umedă, în soluţie apoasă.

c. Electrometalurgice, care utilizează curentul electric ca sursă de energie. Este cazul electrolizei combinaţiilor metalelor în topitură sau în soluţie apoasă.

5.1. Metoda descompunerii termice

Metalele slab electropozitive, cu potenţiale de reducere pozitive sau negative mici (Hg, Ag, Au, Pt, Bi, Pb, Ni etc.) formează combinaţii slab exoterme, cu o stabilitate termică redusă ce se

descompun la temperaturi relativ coborîte, cu formarea metalelor în stare liberă. Dintre acești compuși notăm: oxizi, hidruri, halogenuri, hidruri, carbonili metalici, azide metalice, unele combinații complexe. Obținerea metalelor se realizează, în cazuri particulare, conform următoarelor ecuații :

$$HgO \xrightleftharpoons{580^{o}C} Hg + 1/2\ O_2 ; \qquad BiH_3 \xrightarrow{30^{o}C} Bi + 3/2\ H_2 ;$$

$$AuCl_3 \xrightarrow{180^{o}C} Au + 3/2\ Cl_2 ; \qquad TiCl_4 \xrightarrow{1200^{o}C} Ti + 2\ Cl_2 ;$$

$$Ni(CO)_4 \xrightarrow{400^{o}C} Ni + 4\ CO ; \qquad Pb(N_3)_2 \xrightarrow{300^{o}C} Pb + 3\ N_2 ;$$

$$(NH_4)_2[PtCl_6] = Pt + 2\ NH_3 + 2\ HCl + 2\ Cl_2$$

In unele cazuri, descompunerea compușilor metalici poate avea loc și pe cale fotochimică; cazul halogenurilor de argint :

$$AgX \xrightarrow{h\nu} Ag + 1/2\ X_2 \ ; \ X=Cl,Br,I$$

Dintre reacțiile de descompunere termică a combinațiilor metalice, descompunerea carbonililor, azidelor și a iodurilor este utilizată și ca metodă de obținere a metalelor în stare înaltă de puritate. Astfel, la descompunerea termică a carbonililor și a azidelor, formarea CO și a N_2 creează o atmosferă reducătoare, respectiv, inertă ce împiedică oxidarea metalului. In cazul iodurilor unor metale ca: Ti, Zr, Hf, Th, V, Pa, descompunerea lor termică, la o temperatură mai scăzută decît punctul de topire a metalului, pe un filament de W (metoda Van Arkel-De Boer) constituie o metodă de purificare a metalelor sus-menționate.

Reacțiile de descompunere termică a combinațiilor metalelor sînt reacții eterogene caracterizate prin constante de echilibru exprimate în funcție de presiunile parțiale ale componenților obținuți în fază gazoasă. Astfel, disocierea oxizilor, conform ecuației generale :

$$2\ M^{II}O \rightleftharpoons 2\ M + O_2$$

se caracterizează prin constanta de echilibru: $K_p = PO_2$. Așadar, vor disocia ușor (la temperaturi relativ scăzute) oxizii pentru care presiunea (tensiunea) de disociere, P_{O_2}, este mai mică decît presiunea parțială a oxigenului în atmosferă, adică $P_{O_2} = 0{,}2$ atm. Cu alte cuvinte, cu cît entalpia de formare a oxidului metalic (ΔH_f)

este mai mică, cu atît şi stabilitatea lor termică este mai mică; tab.5, 1.

Tab. 5.1. Entalpiile de formare, standard, ale unor oxizi metalici

Oxidul	CaO	MgO	Al_2O_3	TiO_2	ZnO	FeO	PbO	PdO	HgO	Ag_2O
	foarte stabili				stabilitate medie			nestabili		
ΔH_f^o (Kcal/mol)	301,8	287,6	226,4	247,8	166,5	227	104	46	43	14,4

5.2. Metoda reducerii chimice

Combinaţiile metalelor de tipul oxizilor, halogenurilor, sulfurilor etc. pot fi reduse cu ajutorul unor agenţi chimici, pe cale uscată sau pe cale umedă, în vederea obţinerii metalelor.

Pe cale uscată, reducătorii chimici cei mai utilizaţi sînt : C, CO, H_2, metale mai active decît cel ce urmează a fi obţinut.

Utilizarea reducătorilor pe cale uscată se bazează pe capacitatea lor de a se oxida cu oxigenul, sulful etc. formînd compuşi mult mai stabili (H_2O, CO_2 etc) caracterizaţi de entalpii de formare puternic negative ($\Delta H_f < 0$).

Astfel, oxizii metalelor situate (aproximativ) în seria tensiunilor după mangan: Fe, Ni, Sn, Pb, Cu....., pot fi reduşi cu H_2 la diferite temperaturi. In tabelul 5.2. se prezintă particularităţile reacţiilor de reducere ale unor oxizi metalici cu hidrogen.

Tab. 5.2. Reducerea unor oxizi metalici cu hidrogen

Oxidul supus reducerii	ΔH_f^o kcal/mol	Temperatura de reducere (°C)	ΔH_f^o H_2O Kcal/mol	Ecuaţia reacţiei de reducere
MnO	-85	2500	-68,3	$MnO + H_2 = Mn + H_2O$
Cr_2O_3	-70	1500	"	$Cr_2O_3 + 3H_2 = 2Cr + 3H_2O$
Fe_2O_3	-64,3	340	"	$Fe_2O_3 + 3H_2 = 2Fe + 3H_2O$
NiO	-58,4	450	"	$NiO + H_2 = Ni + H_2O$
WO_3	-45,5	900	"	$WO_3 + 3H_2 = W + 3H_2O$
CuO	-38,5	300	"	$CuO + H_2 = Cu + H_2O$
Ag_2O	-25	25	"	$Ag_2O + H_2 = 2Ag + H_2O$

Se constată că odată cu micşorarea stabilităţii termice a oxizilor scade şi temperatura la care are loc reacţia de reducere cu hidrogen. Adesea, metalele obţinute prin această metodă se găsesc în stare piroforică (fin divizată) şi se aprind uşor în contact cu aerul.

Reducerea oxizilor metalici cu C şi CO, cu aplicaţii largi în industrie, decurge pe baza sceleragi consideraţii. De această dată, compuşii formaţi, CO_2 sau CO se caracterizează prin valori ΔH_f^o superioare (în valoare absolută) entalpiilor de formare ale oxizilor supuşi reducerii. Deosebit de importantă este reducerea oxizilor de fier cu CO şi C în procesul de obţinere a fontei, în furnalul înalt : $Fe_2O_3 + 3\ CO = 2Fe + 3\ CO_2$, reacţie care comportă următoarele etape de reducere :

$$3Fe_2O_3 + CO = 2Fe_3O_4 + CO_2 \ ; \quad CO + Fe_3O_4 = 3\ FeO + CO_2 \ ;$$

$$FeO + CO = Fe + CO_2$$

Metalele puternic electropozitive, din grupele I-A, II-A şi III-A, nu se pot obţine prin reducerea oxizilor cu C deoarece ele reacţionează uşor cu carbonul formînd carburi metalice. Magneziul, în schimb, poate fi obţinut prin reducerea MgO cu C la temperatură ridicată. De asemenea, lantanidele şi o serie de metale tranziţionale ca : Cr, W, Mn, Ti, V, care formează carburi metalice, nu pot fi obţinute în stare pură ; reducerea oxizilor acestor metale cu C este utilizată mai curînd pentru obţinerea aliajelor lor cu carbonul.

Reducerea unor compuşi metalici cu metale mai active este cunoscută în practică sub numele de <u>reducere metalotermică</u>. Metalele utilizate în acest scop se caracterizează prin aceea că formează oxizi deosebit de stabili, deci cu ΔH_f^o foarte ridicate; tab.5.3.

<u>Tab.5.3.</u> Entalpiile de formare ale unor oxizi ai metalelor utilizate ca reducători

Oxidul metalic	La_2O_3	CaO	MgO	Li_2O	Al_2O_3	BaO	Na_2O	MnO
ΔH_f^o, oxid (Kcal/mol)	-153,3	-151	-146	-141	-131	-126	-99	-96

Astfel, bariul poate fi obţinut prin reducerea BaO cu Ca metalic, iar unele metale alcaline pot fi obţinute prin reducerea oxizilor lor cu Mg metalic.

Foarte utilizat este aluminiul în reducerile metalotermic

ale unor oxizi de :Ti, V, Cr, W, Nb, Ta,Mn, Fe etc.Reacţiile de reducere ale oxizilor metalici cu Al sînt puternic exoterme, însoţite de degajare de lumină ; căldura degajată determină topirea metalului şi favorizează separarea acestuia de zguri, în procesul solidificării masei de reacţie.Datorită acestor particularităţi, aluminiul poate fi utilizat şi la obţinerea aliajelor, prin reducerea concomitentă a mestecului de oxizi ai metalelor care urmează să se alieze.

Reacţiile care au loc sînt de tipul :

$$2\ M_2O_3 + 4\ Al = 2\ Al_2O_3 + 4\ M\ ;\ \Delta H \ll 0$$

Reducerea chimică pe cale umedă . Din soluţiile apoase conţinînd săruri metalice corespunzătoare, metalele pot fi obţinute prin reducere cu alte metale mai active (Zn,Fe..) sau alţi agenţi reducători anorganici (H_2O_2, $FeSO_4$, N_2H_4, H_2N-OH, Na_2SO_3) sau organici (CH_2O, $C_6H_{12}O_6$, acid ascorbic etc.). In cadrul acestei variante, metoda cementării constituie un procedeu hidrometalurgic de obţinere a metalelor mai puţin active ca :Cu, Sn, Ag,Au, Hg,Rh, Pt, prin reducere din soluţii apoase cu metale care le preced în seria tensiunilor (Zn, Fe, Al); exemple:

-obţinerea cuprului : $CuSO_4 + Fe = Cu + FeSO_4$;

-obţinerea bismutului : $2BiCl_3 + 3\ Zn = 2\ Bi + 3\ ZnCl_2$;

-obţinerea argintului : $2K[Ag(CN)_2] + Zn = 2Ag + K_2[Zn(CN)_4]$.

Utilizarea altor reducători ,de tipul combinaţiilor anorganice sau organice este, de asemenea, folosită în diferite procese din metalurgie ca :argintarea, depuneri de aur metalic sau alte metale nobile, de exemplu,operaţia de argintare :

$$AgNO_3 + 2\ NH_3 = [Ag(NH_3)_2]NO_3\ ;$$

$$2[Ag(NH_3)_2]NO_3 + CH_2O + 2H_2O = 2Ag + HCOONH_4 + 2NH_4NO_3 + NH_4OH$$

sau depuneri de aur şi de platină :

$$2\ AuCl_3 + 3\ H_2O_2 + 6KOH = 2\ Au + 3O_2 + 6\ H_2O + 6\ KCl\ ;$$

$$H_2[PtCl_6] + 2\ SnCl_2 = Pt + 2\ SnCl_4 + 2\ HCl$$

5.3.Metoda reducerii electrochimice (electroliza)

Obţinerea metalelor prin reducere catodică (electroliza) constituie o metodă industrială de obţinere şi rafinare a metalelor.

In procesul electrolizei, metalele se depun la catod,în urma reducerii cationilor M^{n+},conform procesului de electrod :

$$M^{n+} + n\ e^- = M^0$$

Electroliza se realizează fie asupra soluţiilor apoase ale unor compuşi metalici (oxizi, hidroxizi sau halogenuri sau alte săruri) fie asupra topiturilor acestor compuşi.

Cationii metalelor situate, în seria tensiunilor, după hidrogen, cum sînt : Cu^{2+}, Ag^{+}, Au^{3+} etc., cu potenţiale de reducere pozitive, se reduc mai uşor decît ionii H^{+}. De aceea, la electroliza sărurilor acestor metale în soluţie apoasă, la catod se depune metalul respectiv. Cationii metalelor situate, în seria tensiunilor, înaintea hidrogenului, caracterizate de valori negative ale potenţialelor de reducere, se reduc mai greu decît ionii H^{+} şi anume cu atît mai greu cu cît potenţialul de electrod este de o valoare negativă mai mare. De aceea, la electroliza unor soluţii apoase ale sărurilor metalelor foarte active, de exemplu săruri de Na^{+}, K^{+}, Ca^{2+} etc., la catod se degajă hidrogen. În acest caz, în spaţiul catodic soluţia devine alcalină datorită acumulării ionilor HO^{-} proveniţi din disocierea apei. Acesta este motivul pentru care metalele alcaline, alcalino-pămîntoase, aluminiul şi cele din grupa a III-B nu se pot obţine prin electroliză în soluţie apoasă.

Dacă se foloseşte, însă, drept catod un metal cu care metalele active formează un aliaj cu potenţial mai puţin negativ decît al lor, reducerea acestor metale devine posibilă chiar în soluţie apoasă. De exemplu, prin electroliza soluţiei apoase de NaCL cu catod de mercur, se obţine amalgamul de sodiu, dar care în urma reacţiei cu apa formează NaOH şi H_2 (procesul catodic, însă, constă în reducerea ionului Na^{+}.

Pe baza celor de mai sus, rezultă că metalele cu potenţiale negative mari se obţin numai prin electroliza unor combinaţii în topitură.

O serie de matale cu potenţiale, de asemenea negative, cum sînt Zn, Ni, Fe, Sn, Pb etc. se pot obţine şi prin electroliză în soluţie apoasă, întrucît concentraţia ionilor H^{+} este relativ mică şi prin alegerea adecvată a condiţiilor procesului, se împiedică reducerea ionilor H^{+} la catod.

Factorii care influenţează desfăşurarea proceselor de electroliză şi natura produşilor obţinuţi. Procesele de electrod depind, în general, de o serie de factori cum sînt : tensiunea (potenţialul) de descompunere a substanţei, U_d, densitate de curent, A/dm^2, temperatură, agitare etc.

Tensiunea (potențialul) de descompunere, U_d, reprezintă tensiunea minimă ce trebuie aplicată la electrozi pentru a produce descărcarea ionilor unui electrolit la electrozi. E_a depinde de potențialele de reducere ale cationilor și de potențialele de oxidare ale anionilor - constituienți ai electrolitului.

Din studiul fenomenului de electroliză rezultă că tensiunea minimă ce trebuie aplicată la electrozi este cel puțin egală cu forța electromotoare de polarizare (forța contraelectromotoare) ce apare datorită polarizării electrolzilor și a modificării concentrațiilor ionilor în timpul electrolizei :

$$U_d = E_p = \varepsilon_+ - \varepsilon_-$$

In practică, se constată, însă, că electroliza se desfășoară în mod continuu numai la valori $U_d > E_p$, adică :

$$U_d = E_p + \eta$$

Diferența $U_d - E_p = \eta$ se datorește , așadar, modificării condițiilor în care are loc descărcarea ionilor față de condițiile de echilibru.

Astfel ,la electroliza soluției apoase de $CuCl_2$, în procesul electrolizei, în spațiul catodic se depune Cu metalic iar în spațiul anodic se degajă Cl_2 :

$$(-)\ Cu^{2+} + 2\ e^- = Cu \ ; \ (+)\ 2\ Cl^- = Cl_2 + 2\ e^-$$

In acest fel se formează două cupluri redox, Cu^{2+}/Cu și $Cl_2/2Cl^-$ care dau naștere unei pile caracterizată de forța sa electromotoare E_p, de semn opus sursei exterioare, numită fem. de polarizare, a cărei valoare este :

$$E_p^\circ = \varepsilon_+^\circ - \varepsilon_-^\circ = \varepsilon^\circ_{1/2Cl_2/Cl^-} - \varepsilon^\circ_{Cu^{2+}/Cu} = 1{,}36 - 0{,}34 = 1{,}02\ V.$$

De aceea, electroliza se desfășoară în mod continuu numai la aplicarea unei tensiuni exterioare $U_d > E_p$, adică $U_d = 1{,}3$ V. Diferența $U_d - E_p = 0{,}28$ V se datorește polarizării (pentru sistemele reversibile) respectiv supratensiunii (pentru sistemele ireversibile), notată cu η .

La electroliza unei soluții apoase de $CuSO_4$, la cei doi electrozi au loc procesele :

$$(-)\ Cu^{2+} + 2\ e^- = Cu \ ; \ (+)\ 2H_2O = 4\ H^+ + O_2 + 4\ e^-$$

In cele două spații ale celulei apar ,în mod corespunzător, cele două cupluri redox : Cu^{2+}/Cu și O_2/H_2O, a căror asociere conduce la pila caracterizată de $E_p = 1{,}23 - 0{,}34 = 0{,}89$ V. Experimental se

constată că electroliza se desfăşoară la U_d = 1,36 V şi deci diferenţa $U_d - E_p$ = 0,47 V reprezintă mărimea polarizării (supratensiunii).

Polarizarea (supratensiunea) este dată de diferenţa dintre polarizarea anodică şi polarizarea catodică : $\eta = \eta_+ - \eta_-$ şi deci:

$$U_d = (\varepsilon_+ + \eta_+) - (\varepsilon_- + \eta_-)$$

Pe această bază se pot calcula valorile U_d pentru diferiţi electroliţi ; tab.5.4.

Tab.5.4 Tensiunile de descompunere ale unor electroliţi

Electrolitul	U_d(V)	Electrolitul	U_d(V)
$ZnSO_4$	2,35	$AgNO_3$	0,80
$NiSO_4$	2,09	H_2SO_4	1,67
$CdSO_4$	2,03	HNO_3	1,69
$Cd(NO_3)_2$	1,98	$HClO_4$	1,65
$ZnBr_2$	1,80	NaOH	1,69
$Pb(NO_3)_2$	1,52	KOH	1,67
$CuSO_4$	1,36	RbOH	1,66

Din datele existente în tab.5.4. se constată, printre altele, că acizii şi bazele tari prezintă tensiuni de descompunere foarte apropiate , U_d = 1,7 V. Aceasta, deoarece la electroliza acestor soluţii, la catod se descarcă ionii H^+ ,iar la anod se formează O_2:

$$(-)\ 2\,H^+ + 2\,e^- = H_2\ ;\ (+)\ 2H_2O = O_2 + 4\,H^+ + 4\,e^-$$

Tensiunea de descompunere $U_d = 1,7 = E_p + \eta$; cum E_p = 1,23 V , rezultă că diferenţa de 0,47 V reprezintă mărimea supratensiunii,datorită, în special, hidrogenului, care depinde mult de natura electrodului pe care se descarcă acesta.

Electroliza combinaţiilor metalelor în stare topită decurge la valori U_d calculate cu ajutorul relaţiei :

$$U_d = -\frac{\Delta G}{n.F}\,.E_p$$

Astfel, la electroliza topiturii de NaCl,la cei doi electrozi au loc următoarele procese :

$$(-)\ Na^+ + e^- = Na\ ;\ (+)\ 2\,Cl^- = Cl_2 + 2\,e^-$$

Cu valorile : ΔG = -80,8 Kcal/mol; n=1 ; F=96.500 C şi E_p=4,06 V, se obţine : U_d = 3,35 V.

In mod asemănător, calciul se obţine prin electroliza topiturii de $CaCl_2$ (în prezenţa unor fondanţi), la o tensiune U_d = 3,4 V

iar aluminiul se obţine prin electroliza topiturii de Al_2O_3 (în criolit, $Na_3/AlF_6/$), la U_d= 2 V.

Dintre ceilalţi factori care influenţează desfăşurarea procesului de electroliză, se remarcă densitatea de curent, I_d (A/dm^2). Astfel, cu cît densitatea de curent la care se lucrează este mai mare cu atît şi depozitul metalic este mai spongios, mai afînat, cu posibilităţi de exfoliere. De aceea, practic, se lucrează la valori I_d rezonabile pentru a se obţine depuneri metalice uniforme şi aderente.

Electroliza este , de asemenea, influenţată de natura electrozilor, de temperatură şi de condiţiile de agitare a soluţiei sau topiturii.

Electroliza se utilizează şi în scopul purificării (rafinării) metalelor obţinute prin reducere chimică. In acest scop se foloseşte varianta numită "electroliză cu anod solubil". In această variantă anodul(anozii) băii electrolitice este (sînt)confecţionaţi din metalul brut, ce urmează a fi purificat, iar catodul - din metal pur; electrolitul este constituit dintr-o soluţie apoasă a ionului metalului respectiv.In procesul electrolizei are loc, pe de o parte, dizolvarea (oxidarea)anodică a metalului iar pe de altă parte, reducerea catodică a ionilor metalici :

$$(+)\ M = M^{n+} + n\,e^- \ ;\ (-)\ M^{n+} + n\,e^- = M$$

Prin electroliză cu anod solubil se rafinează o serie de metale mai puţin active ca : Sn, Pb, Cu, Ag, Au etc. De exemplu,în cazul rafinării cuprului, anozii sînt confecţionaţi din Cu brut de puritate 98-99 % , catozii din foiţe de cupru pur (electrolitic) iar electrolitul - o soluţie conţinînd $CuSO_4.5H_2O$ (120-180 g/l) şi H_2SO_4 (150-200 g/l).In procesul electrolizei, dintre impurităţi, metalele mai active, cu potenţiale de reducere relativ coborîte (Mn, Fe,Co, Ni, Zn, Sn, Pb, Cr, Cd) trec în soluţie sub formă de sulfaţi iar metalele nobile (Au, Ag, Pt) se depun sub formă de nămol la fundul celulei de electroliză. La catod se depune astfel numai Cu pur.

Electroliza se mai foloseşte şi în scopul depunerii unor straturi protectoare de metale în operaţiile de galvanizare.Astfel, se realizează operaţiile de zincare, nichelare,cadmiere,stanare,cuprare, cromare şi plumbuire.

STUDIUL METALELOR SI AL COMBINATIILOR LOR

6. METALE DIN BLOCUL s

Metalele din blocul s includ elementele din grupele principale I-A şi II-A, respectiv :

I-A: Li, Na, K, Rb, Cs, Fr (grupa metalelor alcaline);

II-A: Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra (grupa metalelor alcalino-pământoase).

In structura electronică a atomilor lor, pe ultimul strat de valenţă se găsesc unul respectiv 2 electroni de valenţă (ns^1, ns^2). Sînt metalele cele mai electropozitive, avînd tendinţa pronunţată de a pierde electronul (electronii) din orbitalii de valenţă pentru a forme ionii pozitivi M^+ respectiv M^{2+}.

Metalele alcaline formează grupa cea mai omogenă a sistemului periodic, din punct de vedere al preprietăţilor fizico-chimice; doar litiul se abate de la caracteristica generală a grupei, asemănîndu-se mai curînd cu cel de al doilea element din grupa a II-A, combinaţiile lui prezentînd un caracter covalent destul de pronunţat.

Grupa a II-A este, însă, mai puţin omogenă ;beriliul se deosebeşte mult de restul grupei, apropiindu-se de aluminiu ;ca proprietăţi, magneziul are o comportare intermediară, în timp ce grupa cea mai omogenă , care constutuie metalele alcalino-pământoase propriu-zise, este formată din Ca, Sr, Ba şi Ra.

6.1. Metale din grupa a I-A

6.1.1. Caractere generale

Metalele din grupa a I-A se numesc alcaline pentrucă oxizii şi hidroxizii lor sînt baze tari numite alcalii.

In structura electronică a atomilor lor, electronul de valenţă se află pe un urbital s.

In tabelul 6.1. se prezintă cîteva proprietăţi ale acestor metale.

Metalele alcaline manifestă o tendinţă pronunţată de a pierde unicul electron de valenţă pentru a forma ionii M^+. Sînt metalele cele mai electropozitive adică elemente cu electronegativităţi foarte scăzute. Potenţialele lor de ionizare, I_I, au valori mici şi scad în grupă cu creşterea lui Z. Potenţialele standard de electrod ale acestor metale sînt dintre cele mai coborîte (negative) şi variază în mod neregulat ca urmare a gradului diferit de hidratare a ionilor ,în soluţie apoasă, care scade de la Li^+ la Cs^+ datorită creşterii razei ionice. Valorile negative, foarte scăzute, ale po-

tenţialelor electrochimice explică reactivitatea lor ridicată.

Tab.6.1.Unele proprietăţi ale metalelor alcaline

Metalul	Simbol	Z	Struct. electr.	Starea de oxid.	Electroneg.	I_I (eV)	$\mathcal{E}^{\circ}_{M^+/M}$ (V)	M^+ (Å)	d (g/cm^3)	P.t. °C	P.f. °C
Litiu	Li	3	$/He/2s^1$	+I	1,0	5,39	-3,02	0,60	0,53	180	1336
Natriu (Sodiu)	Na	11	$/Ne/3s^1$	+I	0,9	5,14	-2,71	0,95	0,97	98	883
Kaliu (Potasiu	K	19	$/Ar/4s^1$	+I	0,8	4,34	-2,92	1,33	0,86	63,5	759
Rubidiu	Rb	37	$/Kr/5s^1$	+I	0,8	4,18	-2,99	1,48	1,53	39	700
Cesiu	Cs	55	$/Xe/6s^1$	+I	0,7	3,90	-3,02	1,69	1,90	28	670
Franciu	Fr	87	$/Rn/7s^1$	+I	-	-	-	-	-	-	-

Metalele din grupa a I-A prezintă caracter puternic reducător. In seria tensiunilor, se găsesc în stînga hidrogenului.

Razele atomice, ionice şi volumele corespunzătoare au valori mari şi cresc în grupă cu creşterea lui Z, fapt ce explică densitatea lor redusă (subunitară la Li, Na şi K), puncte de topire joase (care scad cu creşterea lui Z), volatilitate ridicată, duritate mică.

Litiul diferă prin proprietăţile sale de celelalte elemente din grupă, asemănîndu-se mai curînd cu Mg din grupa a II-A (asemănare diagonală).Aceasta,pentrucă, în cazul litiului, raportul sarcină /rază are valoarea cea mai mare.Cu alte cuvinte,datorită volumului atomic relativ mic, atomul de litiu manifestă un caracter puternic polarizant (deformare puternică a învelişului electronic al atomilor vecini) şi deci tendinţa de a forma legături chimice cu caracter covalent. Această tendinţă este evidenţiată prin formarea unor compuşi greu solubili în apă, cum ar fi :LiF,Li_2CO_3, Li_3PO_4 (ca şi în cazul magneziului).

Intrucît aceste metale reacţionează uşor cu partenerii de reacţie (oxidanţi), printre care :oxigenul din aer, vaporii de apă din aer,se păstrează sub petrol sau ulei de parafină , iar manipularea lor necesită precauţii deosebite. Sînt substanţe uşor inflamabile care produc arsuri grave.

6.1.2.Stare naturală.Obţinere.Proprietăţi

Metalele alcaline apar în natură numai sub formă de compuşi. Dintre ele, litiul este mai puţin răspîndit (0,002% în scoarţa

terestră, rubidiul şi cesiul sînt elemente rare în timp ce sodiul şi potasiul sînt cele mai răspîndite în natură.Rubidiul şi cesiul însoţesc de regulă potasiul.Franciul este element radioactiv care are izotopi nestabili. Acest element a fost descoperit în 1939 în produsele de dezintegrare a uraniului.Astăzi, franciul se obţine pe cale artificială, izotopul său cu viaţa cea mai lungă , ^{212}Fr ($t_{1/2}$=20') formîndu-se prin reacţia nucleară :

$$^{235}U(p,6p\ 21n)^{212}Fr$$

Principalele minereuri naturale ce conţin compuşi ai acestor elemente sînt : $LiAl(SiO_3)_2$ - spodumen ;NaCl-sare gemă, Na_2SO_4-sarea lui Glauber; $Na_3[AlF_6]$ - criolit; $Na_2B_4O_7.10H_2O$-borax; KCl-silvină; KCl.NaCl-silvinită; $KCl.MgCl_2.6H_2O$-carnalită;

Obţinere.Fiind metale foarte reactive,ele se obţin prin electroliza unor compuşi în topitură (reducere catodică). Astfel,sodiul şi potasiul se obţin prin electroliza NaCl, respectiv KCl în topitură, la care se adaugă $CaCl_2$ în vederea coborîrii temperaturii de topire (de la 801°C la 600°C-în cazul NaCl). In fig.6.1. se prezintă o secţiune printr-o celulă de electroliză a NaCl. Celula de electroliză, confecţionată din oţel, este căptuşită cu material refractar. Anodul este din carbon iar catodul- din Fe. Spaţiul catodic este separat de cel anodic printr-o diafragmă circulară formată dintr-o sită metalică.

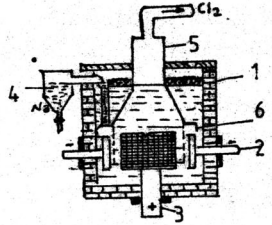


Fig.6.1.Secţiune printr-o celulă de electroliză a NaCl :1-cuptor; 2-catod;3-anod;4-recipient pentru sodiu;5-clopot de fier;6-diafragmă

Procesul de electroliză comportă reacţiile :

(-): $Na^+ + e^- = Na$;

(+): $2Cl^- = Cl_2 + 2\ e^-$

Celelalte metale alcaline se obţin prin electroliza hidroxizilor în topitură. In acest caz, la anod se degajă O_2 iar la catod se depune metal.Procesele de la electrozi sînt reprezentate prin următoarele reacţii

(-) $M^+ + e^- = M^o$;

(+) $4\ HO^- = 2\ H_2O + O_2 + 4\ e^-$

Proprietăţi fizice.Metalele alcaline sînt elemente uşoare, prezintă,în tăietură proaspătă, luciu metalic,au puncte de

topire şi de fierbere joase ,consecinţe a volumului atomic mare şi a unei reţele cristaline cu compactitate relativ scăzută (cub centrat intern). Metalele în stare de vapori prezintă culori intense: K- verde albastru, Na-purpuriu. Conductibilităţile lor termice şi electrice sînt ridicate, înscriindu-se imediat după acele ale Ag, Cu şi Au. De exemplu, conductibilitatea electrică a sodiului este 36% din cea a argintului.

Metalele alcaline emit uşor electroni sub acţiunea razelor u-v,-proprietate ce explică utilizarea lor, şi mai ales a Rb şi Cs la construirea celulelor fotoelectrice.

Se dizolvă în alte metale- foarte uşor în Hg,cînd formează amalgame lichide sau solide.Formează aliaje şi între ele; aliajul K-Na este utilizat drept transportor de căldură în pile atomice.

Proprietăţi chimice. Datorită uşurinţei de a pierde unicul electron de valenţă, metalele alcaline sînt foarte reactive:ele prezintă caracter puternic reducător., care creşte de la Li la Fr. Franciul este reducătorul chimic cel mai puternic.

Astfel, metalele alcaline se combină cu hidrogenul,prin încălzire la 350°-400°C, formînd hidruri ionice:

$$2\,M + H_2 = 2\,MH$$

Litiul, cel mai slab reactiv, se combină cu H_2 la 600-700°C. Toate metalele reacţionează energic cu halogenii formînd halogenuri ionice, cristalizate : $2\,M + X_2 = 2\,MX$.

Încălzite în aer, ele dau produşi diferiţi de reacţie.Astfel,litiul formează oxidul normal, Li_2O, sodiul trece uşor în peroxid, iar K,Rb şi Cs trec în superoxizi :

$$2\,Li+1/2O_2 \xrightarrow{200^\circ C} Li_2O \;;\; 2\,Na + O_2 \xrightarrow{200^\circ C} Na_2O_2 \;;$$

$$K + O_2 = KO_2$$

Cu sulful,metalele alcaline dau sulfuri M_2S. In reacţie cu azotul, singurul metal ce reacţionează direct, chiar la 25°C este litiul care dă Li_3N (nitrură de litiu).La temperaturi ridicate, reacţionează şi cu alte nemetale ca Se, Te, P, As,Sb dînd compuşii binari corespunzători. Cu carbonul numai litiul reacţionează direct, la încălzire, formînd acetilură de litiu, Li_2C_2. Celelalte acetiluri se obţin prin reacţia metalului alcalin cu acetilenă :

$$2\,M + C_2H_2 = M_2C_2 + H_2$$

In contact cu apa, litiul reacţionează încet, fără să se

topească, spre deosebire de Na care reacţionează violent, plutind pe apă. Reacţia K, Rb şi Cs este explozivă, în toate cazurile obţinîndu-se hidroxidul metalic şi H_2 :

$$M + H_2O = MOH + 1/2\ H_2$$

Metalele alcaline descompun gheaţa chiar la temperaturi cuprinse între -98° şi -116°C.

Se dizolvă în amoniac lichid şi într-o serie de amine, formînd soluţii colorate în albastru închis, nestabile, bune conducătoare de electricitate, datorită existenţei cationilor şi electromilor solvataţi :

$$M_{(s)} + (x+y)NH_{3(l)} = [M(NH_3)_x]^+ + [e(NH_3)_y]^-$$

Acest sistem evoluează în timp cu formare de amidură metalică şi degajare de hidrogen :

$$M + NH_3 = M^+NH_2^- + 1/2\ H_2$$

Aceste soluţii au o mare putere reducătoare şi sînt utilizate în chimia preparativă anorganică şi organică.

Metalele alcaline (în special cele cu raze atomice mai mari) formează cu grafitul, la încălzire (400°C), compuşi interstiţiali nestoechiometrici de tipul C_mM, cu m=8-60 (compuşi lamelari).

Avînd potenţiale puternic negative, ele deplasează uşor hidrogenul din apă, acizi, alcooli sau reduc uşor alte metale din compuşii lor :

$$C_2H_5OH + Na = C_2H_5ONa + 1/2\ H_2 \ ; \quad AlCl_3 + 3\ Na = 3\ NaCl + Al$$

Combinaţiile metalelor alcaline conţin legături chimice cu caracter predominant ionic. Doar litiul formează compuşi cu caracter mai covalent. Cu unele excepţii, sărurile lor sînt solubile în apă şi formează cationi hidrataţi - gradul de hidratare scăzînd cu creşterea razei cationului; de exemplu : $Na_2SO_4.10H_2O$; Rb_2SO_4, Cs_2SO_4. Căldura de hidratare descreşte de la Li^+ la Cs^+. Litiul, cu cea mai mare energie de ionizare, are totuşi potenţialul de electrod cel mai coborît tocmai datorită căldurii mari de hidratare a ionului Li^+ - aceste avînd rază ionică mică, fără o ecranare eficace a sarcinii nucleare. De aceea, litiul, în contact cu apa este un agent reducător mai puternic decît cesiul.

Litiul se remarcă printr-o serie de săruri greu solubile ca : LiF, Li_3PO_4, Li_2CO_3.

In soluţie apoasă, sărurile metalelor alcaline sînt practic complet disociate ; ele sînt colorate numai cînd anionul este colorat, pentru că ionii acestor metale sînt incolori.

Utilizările metalelor alcaline. Ele se utilizează, ca atare sau sub formă de aliaje, în primul rînd , ca reducători. De asemenea, servesc la îmbunătăţirea calităţii unor aliaje speciale. De exemplu, aliajele de Al sau de Mg cu metale alcaline sînt mai rezistente la coroziune şi se utilizează în industria avioanelor. Vaporii de Na se utilizează la lămpile monocromatice (lumină galbenă intensă). Mari cantităţi din producţia de Na sînt utilizate la prepararea aliajului Pb-Na care este necesar în sinteza tetraetilplumbului , $Pb(C_2H_5)_4$, antidetonantul cel mai folosit la motoarele cu ardere internă.

Potasiul şi cesiul servesc la fabricarea celulelor fotoelectrice (filmul sonor, televiziune, semnalizatoare).

Metalele alcaline se utilizează pe scară largă şi sub formă de compuşi, ca : NaCl, NaOH, Na_2CO_3, $NaNO_3$, KNO_3 etc.

Ionii Na^+ şi K^+ sînt indispensabili pentru viaţa celulelor vii ;ionii Na^+ sînt importanţi pentru regnul animal iar cei de K^+ pentru regnul vegetal (îngrăşămînt potasic). Între ionii Na^+ şi K^+ există un antagonism fiziologic.Acţiunea ionilor K^+ este anihilată de cei Na^+.În organismul animal şi uman,ei se găsesc în cantităţi aproximativ egale.

6.1.3.Combinaţiile metalelor alcaline

Hidruri. Prin încălzirea metalelor în curent de H_2 se formează hidruri ionice, MH, care se depun sub formă de cristale incolore, cu structură de tipul NaCl.Dintre ele, cea de litiu este cea mai stabilă.Toate conţin ionul hidrură, H^-.

Din punct de vedere acido-bazic, în soluţie apoasă, hidrurile alcaline prezintă caracter bazic :

$$MH + H_2O = MOH + H_2$$

Din punct de vedere redox,aceşti compuşi manifestă caracter reducător, datorită ionului hidrură :

$$\overset{+I}{M^+}\overset{-I}{H^-} + \overset{+IV}{CO_2} = \overset{+I+II}{HCOOK}$$

(-2e)

Hidrurile alcaline se utilizează la obţinerea altor hidruri metalice, simple sau complexe ($LiAlH_4$), sau ca atare- ca reducători.

Combinaţiile cu oxigenul. Prin încălzire,în aer, metalele alcaline formează următoarele tipuri de oxizi :M_2O (Li);M_2O_2 (Na), MO_2 (K, Rb, Cs, Fr).

Oxizii normali , M_2O, conţin ionul oxid, O^{2-},diamagnetic şi

se prezintă sub forma unor pulberi albe. Ei se obţin fie prin sinteză din elemente, fie prin reducerea peroxizilor sau superoxizilor (uneori şi a hidroxizilor) cu metalul însuşi :

$$2Li + 1/2O_2 = Li_2O \quad ; \quad Na_2O_2 + 2\,Na = 2\,Na_2O$$

$$NaOH + Na = Na_2O + 1/2\,H_2$$

Oxizii Li_2O, Na_2O sînt incolori, cei de K, Rb şi Cs sînt slab colorați. Toţi sînt oxizi cu caracter puternic bazic- bazicitatea crescînd cu creşterea lui Z:

$$M_2O + H_2O = 2\,MOH \quad ; \quad M_2O + CO_2 = M_2CO_3$$

Din punct de vedere redox, ei sînt foarte stabili atît la acţiunea reducătorilor cît şi a oxidanţilor.

Peroxizii, M_2O_2, se obţin fie prin încălzirea metalului în aer (Na_2O_2), fie prin încălzirea superoxizilor :

$$2\,Na + O_2 = Na_2O_2 \quad ; \quad 2\,NaO_2 = Na_2O_2 + O_2$$

Întrucît conţin ionul peroxid, $/:\ddot{O} - \ddot{O}:/^{2-}$, aceşti compuşi, ca şi oxizii normali, sînt diamagnetici. Prin acţiunea apei se formează hidroxizi şi apă oxigenată :

$$Na_2O_2 + 2\,H_2O = 2\,NaOH + H_2O_2 \text{ , sau :}$$

$$Na_2O_2 + H_2O = 2\,NaOH + 1/2\,O_2$$

Din punct de vedere redox, peroxizii pot funcţiona atît ca oxidanţi cît şi ca reducători :

$$\text{oxidant : } \overset{-I}{Na_2}\overset{+II}{O_2} + \overset{+II}{CO} = \overset{+IV-II}{Na_2\,CO_3}$$

$$\text{reducător : } \overset{-I}{K_2}\overset{0}{O_2} + O_2 = 2\,\overset{-I}{KO_2}) \text{ , sau}$$

$$2\,\overset{-I}{Na_2}\overset{+IV}{O_2} + 2\,CO_2 = 2\,Na_2CO_3 + \overset{0}{O_2}$$

Reacţia Na_2O_2 cu CO_2 este utilizată la purificarea aerului din diferite spaţii închise (submarine, nave spaţiale).

Superoxizii, MO_2, conţin ionul superoxid, $/:\ddot{O} - \ddot{O}:/^{-}$, paramagnetic. In adevăr, superoxizii alcalini prezintă un moment magnetic $\mu = 2$ M.B, corespunzător existenţei unui electron necuplat. Superoxizii sînt produşii finali de oxidare a metalelor alcaline în oxigen uscat. Se mai pot obţine şi prin încălzirea peroxizilor cu O_2 la 500°C şi presiune de circa 300 atm :

$$Na_2O_2 + O_2 = 2\,NaO_2$$

Si peroxizii manifestă caracter bazic : $2\,NaO_2 + 2H_2O = 2NaOH + H_2O_2 + O_2$. Din punct de vedere redox, la aceşti compuşi predomină

caracterul oxidant : $2\ KO_2 + 2\ K = 2\ K_2O_2$. Si superoxizii pot constitui surse de oxigen, fiind astfel utilizaţi la purificarea aerului din spaţii închise sau pentru aparatele autonome de respiraţie (scafandri, pompieri).

Hidroxizi. MOH. Hidroxizii metalelor alcaline se obţin prin mai multe metode :

- metal + apă : $M + H_2O = MOH + 1/2\ H_2$;
- oxizi alcalini + apă : $M_2O + H_2O = 2\ MOH$;
- hidruri alcaline + apă : $MH + H_2O = MOH + H_2$;
- reacţia de caustificare :

$$Na_2CO_3 + Ca(OH)_2 = 2\ NaOH + CaCO_3$$

- electroliza soluţiilor apoase ale unor săruri metalice.

Dintre acestea, ultima este cea mai utilizată în vederea obţinerii NaOH care este şi cel mai important pentru industria chimică. La noi în ţară, metoda electrolitică se aplică la uzinele de la Turda, Tîrnăveni, Borzeşti, Rm. Vîlcea etc.

Procedeul industrial de obţinere a NaOH constă în electroliza soluţiei apoase de NaCl, prin cele două variante : procedeul cu diafragmă şi procedeul cu catod de Hg ; In procedeul cu diafragmă, au loc următoarele procese :

$$NaCl = Na^+ + Cl^- \ ;\ H_2O = H^+ + HO^-$$

$$(-)\ 2\ H^+ + 2\ e^- = H_2 \ ;\ (+)\ 2\ Cl^- = Cl_2 + 2\ e^-$$

In soluţie : Na^+, HO^- - ce formează o soluţie diluată care este ulterior concentrată prin diferite metode.

In procedeul cu catod de mercur, vom avea :

Ionii : Na^+, Cl^-, H^+, HO^- şi

$(-)\ Na^+ + e^- = Na$ (datorită supratensiunii hidrogenului pe catod de mercur)

$(+)\ 2Cl^- = Cl_2 + 2\ e^-$

Sodiul metalic formează cu mercurul aliajul detip amalgam, Na - Hg care este descompus cu apă caldă cînd se formează NaOH :

$$(Na - Hg) + H_2O = NaOH + 1/2\ H_2 + (Hg)$$

Hidroxizii alcalini sînt substanţe, albe, higroscopice, cristalizate, solubile în apă, suficient de stabili la încălzire (cu excepţia celui de litiu care este şi cel mai puţin solubil). Dizolvarea lor în apă are loc cu degajare mare de căldură datorită formării cristalohidraţilor; gradul de hidratare scade cu creşterea razei cationului metalic. In stare solidă, prezintă reţea ionică. Sînt baze tari, tăria crescînd cu creşterea razei cationului.

Hidroxizii alcalini prezintă reacţiile generale ale bazelor : reacţia cu acizii, oxizii acizi, deplasarea bazelor mai slabe din sărurile lor : $NaOH + HCl = NaCl + H_2O$;

$2\ NaOH + CO_2 = Na_2CO_3 + H_2O$; $NaOH + NH_4Cl = NH_4OH + NaCl$

Unele metale, ca de exemplu: Sn, Al, Zn se dizolvă în soluţii apoase de hidroxizi alcalini cu degajare de hidrogen :

$$Al + NaOH + 3\ H_2O = Na/Al(OH)_4/ + 3/2\ H_2$$

Hidroxizii alcalini, fiind baze puternice, atacă pielea producînd arsuri.

Hidroxizii alcalini prezintă multiple utilizări. Cel mai folosit este NaOH care se întrebuinţează la fabricarea săpunului, a mătăsei artificiale, obţinerea celulozei din lemn, mercerizarea bumbacului, fabricarea coloranţilor.

Compuşi cu sulf. Metalele alcaline formează sulfuri normale, M_2S, hidrosulfuri, MHS şi polisulfuri, M_2S_n, cu n=2.... 6. Hidrosulfurile se obţin prin barbotarea H_2S în soluţii apoase sau alcoolice de hidroxizi alcalini :

$$NaOH + H_2S = NaHS + H_2O$$

Astfel se obţine, de exemplu, $NaHS.3\ H_2O$. Sulfurile normale sau polisulfurile se formează la arderea metalelor în vapori de sulf, prin acţiunea sulfului asupra metalului dizolvat în amoniac lichid sau prin acţiunea sulfului dizolvat în toluen asupra metalului topit. Litiul formează sulfuri Li_2S_n cu n =2...4, sodiul dă compuşi cu n maxim =5 iar celelalte metale - cu n=6. In soluţie apoasă, sulfurile alcaline hidrolizează cu reacţie bazică. Sînt utilizate în chimie drept reducători.

Halogenuri, MX . Halogenurile alcaline se obţin prin sinteză directă sau prin reacţia oxizilor sau carbonaţilor alcalini cu hidracizii :

$$2\ M + X_2 = 2\ MX\ ;\ M_2CO_3 + 2HX = 2\ MX + H_2O + CO_2$$

Halogenurile de Na şi K se extrag prin cristalizări fracţionate din depozitele saline naturale. Din cauza variaţiei mici a solubilităţii, la rece şi la cald, clorura de sodiu se purifică prin barbotarea HCl gazos printr-o soluţie apoasă de NaCl.

Halogenurile alcaline, cu excepţia celor de litiu, sînt compuşi ionici cristalizînd în reţeaua cubică centrată pe feţe (cu excepţia CsBr şi CsI) de tipul NaCl, cu N.C.= 6

Temperaturile de topire şi de fierbere scad de la NaCl la CsCl (LiCl nu se încadrează în serie). Iodura de litiu conţine le-

gături predominant covalente. Solubilitatea clorurilor variază neregulat : cea mai greu solubilă este KCl iar cea mai solubilă este CsCl.

Metalele alcaline dau şi o serie de polihalogenuri cum sînt : MI_3, MBr_3 sau $MICl_2$, în care anionii prezintă o structură liniară de tipul : /I-I-I/ $^-$.

Dintre halogenuri, cea mai utilizată este NaCl ,la obţinerea Cl_2, H_2, HCl, Na, NaOH, Na_2CO_3 etc. In general din NaCL şi KCl se obţin şi celelalte săruri de Na şi K. Cristalele de NaCl, KBr şi LiF sînt transparşate pentru razele u-v şi i-r. De aceea ele sînt utilizate la construirea unor prisme necesare pentru investigarea anumitor regiuni spectrale . Clorura de sodiu se utilizează la impregnarea lemnului pentru protejarea lui împotriva putrezirii iar KCl - ca îngrăşămînt potasic.

Săruri ale acizilor oxigenaţi.Sărurile metalelor alcaline ale acizilor oxigenaţi se obţin prin acţiunea oxoacizilor corespunzători asupra oxizilor, hidroxizilor sau carbonaţilor alcalini. Cele mai importante sînt :

Carbonatul de sodiu , sau soda calcinată (Na_2CO_3) şi soda cristalizată (soda de rufe) $Na_2CO_3.10H_2O$.Procedeul industrial de obţinere a carbonatului de sodiu este procedeul Solvay (amoniacal,1860) care se aplică şi la noi în ţară la uzinele chimice de la Ocna-Mureş şi Govora. Procedeul Solvay constă din 2 faze :

Carbonatarea : $CO_2 + NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4HCO_3$

Saturarea : $NaCl + NH_4HCO_3 = NaHCO_3 + NH_4Cl$.

Bicarbonatul obţinut este apoi calcinat la 300°C cînd se obţine carbonatul neutru : $2\ NaHCO_3 = Na_2CO_3 + H_2O + CO_2$

Dioxidul de carbon se obţine prin calcinarea carbonatului de Ca, iar amoniacul este recuperat din clorura de amoniu prin tratare cu $Ca(OH)_2$; singurul subprodus nevalorificabil este $CaCl_2$:

$$CaCO_3 = CaO + CO_2 \; ; \quad CaO + H_2O = Ca(OH)_2$$

$$2\ NH_4Cl + Ca(OH)_2 = 2\ NH_3 + CaCl_2 + 2\ H_2O$$

Soda calcinată se utilizează la fabricarea sticlei, săpunurilor etc. Bicarbonaţii de Li, K, Rb şi Cs, mai puţin solubili decît cel de Na, nu se obţin prin procedeul amoniacal ci prin acţiunea CO_2 asupra hidroxizilor metalici sau prin electroliză.

In soluţie apoasă carbonaţii alcalini hidrolizează, cu reacţie bazică : $M_2CO_3 + H_2O \rightleftharpoons MOH + MHCO_3$; $MHCO_3 + H_2O \rightleftharpoons MOH + H_2CO_3$

Carbonaţii conţin ionul CO_3^{2-} în care atomul de carbon este hibridizat sp^2;ionul prezintă deci o structură triunghiulară.

Sulfaţii simoli şi dubli. M_2SO_4, $MHSO_4$ şi $M^IM^{III}(SO_4)_2.12H_2O$. Cel mai important dintre aceştia este Na_2SO_4, care se găseşte şi în natură dar se poate prepara şi în laborator prin acţiunea acidului sulfuric asupra NaCl. Cristalizat cu 10 molecule de apă poartă numele de sarea lui Glauber.Dizolvarea lui în apă este însoţită de o răcire a soluţiei. Se foloseşte la fabricarea sticlei, a altor săruri de Na, în industria textilă etc.

Sulfaţii alcalini neutri (cu excepţia celui de Li) formează cu sulfaţii metalelor trivalente sulfaţi dubli de tipul alaunilor : $M^IM^{III}(SO_4)_2.12H_2O$, utilizaţi ca mordanţi în industria textilă.

Azotaţii. MNO_3, se obţin prin dizolvarea NO_2 într-o soluţie de NaOH, în prezenţa O_2 :

$$2\ NO_2 + 2\ NAOH + 1/2\ O_2 = 2\ NaNO_3 + H_2O$$

Toţă azotaţii sînt solubili în apă, iar prin încălzire trec în azotiţi ,cu degajare de O_2.Prin calcinarea azotatului de Li se obţine Li_2O. Ionul NO_3^-,prezintă o structură plană (azot- sp^2). Azotaţii de Na şi K se utilizează ca oxidanţi în dezagregarea oxidativă pe cale uscată. Cel de potasiu (silitră) se mai utilizează la fabricarea prafului de puşcă, ca îngrăşămînt şi ca adaos pentru conservarea cărnii (avînd acţiune antiseptică)

Fosfaţii , se obţin prin metode generale.Fosfatul de litiu, Li_3PO_4, greu solubil, se obţine prin reacţia dintre un fosfat alcalin şi o sare solubilă de Li. Fosfaţii celorlalte metale alcaline sînt solubili în apă, cu hidroliză bazică.

Hipocloriţi, clorati. Hipocloriţii se obţin prin acţiunea clorului asupra unei soluţii de hidroxid alcalin la temperatură joasă, sau prin electroliza unei soluţii apoase de NaCl în celule fără diafragmă :

$$Cl_2 + 2\ MOH = MClO + MCl + H_2O$$

Hipocloriţii se descompun la cald :

$$3\ MClO = MClO_3 + 2\ MCl$$

Hipocloritul de sodiu, are cele mai multe utilizări ca :decolorant ,dezinfectant etc. Cloratul de potasiu, obţinut prin descompunerea hipocloritului este, de asemenea, utilizat ca oxidant (în topitură).

Se cunosc şi combinaţii greu solubile ale metalelor alcaline.

Dintre sărurile greu solubile,cu importanţă în chimia analitică, se notează hexahidroxoantimoniatul de Na, $Na[Sb(OH)_6]$, perioloraţii de potasiu, rubidiu şi cesiu, $MClO_4$, hexanitrocobaltiatul(III) de K^+, Rb^+,Cs^+, $M_3[Co(NO_2)_6]$; hexacloroplatinaţii (IV) de K^+, Rb^+ şi Cs^+; $M_2[PtCl_6]$, acetatul triplu de uranil, Na^+ şi Zn^{2+}, $NaZn(UO_2)_3(CH_3COO)_9.6H_2O$

Capacitatea ionilor metalelor lalcaline de a forma combinaţii complexe este redusă.Cel mai susceptibil de a forma complecşi este ionul Li^+ ,la care se cunosc cîteva combinaţii complexe cu n.c.=4, puţin stabile : $[Li(NH_3)_4]^+$, $[Li(H_2O)_4]^+$.

6.3.Metale din grupa a II-A

6.3.1.Caractere generale

In grupa a II-A se află următoarele metale:beriliu (Be),magneziu (Mg),calciu (Ca), stronţiu (Sr), bariu (Ba) şi radiu (Ra)- element radioactiv. Denumirea de metale alcalino-pămîntoase este dată acestor elemente, deoarece la reprezentanţii lor tipici: Ca, Sr, Ba şi Ra, oxizii lor ocupă o poziţie intermediară între cei ai metalelor alcaline şi cei ai elementelor grupei a III-A (cu reprezentantul lor tipic, aluminiu)elemente ce intră în compoziţia argilelor (pămînturilor).Principalele caracteristici ale acestor elemente sînt prezentate în tab.6.2.

Tab.6.2.Unele caracteristici ale metalelor din grupa a II-A

Simbol	Z	Struct. electronică	X	N.O.	I_{II} (eV)	$\varepsilon^0_{M^{2+}/M}$ (V)	$r_{M^{2+}}$ (Å)	ρ (g/cm^3)	P.t. °C	P.f. (°C)	Duritate Mohs
Be	4	$/He/2s^2$	1,57	+II	18	-1,70	0,31	1,86	1280	2270	6
Mg	12	$/Ne/3s^2$	1,31	+II	16	-2,34	0,65	1,75	651	1107	5
Ca	20	$/Ar/4s^2$	1,00	+II	12	-2,87	0,99	1,55	851	1437	3
Sr	38	$/Kr/5s^2$	0,95	+II	11	-2,89	1,13	2,6	800	1366	2
Ba	56	$/Xe/6s^2$	0,87	+II	10	-2,9	1,35	3,6	850	1637	2
Ra	88	$/Rn/7s^2$	-	+II	9	-	1,40	5,0	960	1140	-

Atomii acestor elemente conţin 2 electroni în structura lor periferică : ns^2.Prin valoarea electronegativităţii, care scade în grupă odată cu creşterea lui Z, ele, deşi mai slab electropozitive decît metalele alcaline, sînt suficient de reactive, manifestînd caracter reducător pronunţat. In adevăr,cu excepţia Be,

ele cedează ușor electronii de valență, formînd ionii M^{2+}. Potențialele de ionizare indică stabilitatea deosebită a ionilor divalenți, deși se pot forma și ioni M^{+}. După valorile potențialelor de electrod, ele se găsesc în stînga hidrogenului, în seria tensiunilor, fiind metale cu caracter reducător pronunțat.

Beriliul se deosebește mult de restul grupei și se aseamă - nă din punct de vedere al proprietăților fizico- chimice mai curînd cu aluminiu, din grupa a III-A (asemănare diagonală). Urmare a raportului mare sarcină/rază, beriliu se caracterizează prin tendința lui pronunțată de a forma legături covalente și covalen-coordinative. De asemenea, ca și Al, beriliu și compușii săi prezintă caracter amfoter.

Magneziul se aseamănă mai mult cu Be decît cu restul grupei, motiv pentru care cele două elemente se studiază împreună.

Calciul, Sr, Ba și Ra constituie elementele reprezentative numite metale alcalino-pămîntoase. Astfel, ele au tendința pronunțată de a forma compuși cu caracter ionic.

Razele atomice, ionice și volumele corespunzătoare acestor metale sînt mai mici decît la metalele alcaline și în consecință, densitățile, p.t. și p.f. vor fi mai ridicate.

Ele sînt metale suficient de reactive. Astfel, cu excepția Be și parțial a Mg, celelalte metale descompun apa cu degajare de hidrogen : $M + 2\ H_2O = M(OH)_2 + H_2$

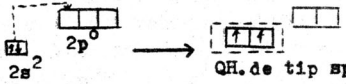
In contact cu aerul, Be și Mg se acoperă cu o peliculă subțire de oxid, care le protejează ulterior, în timp ce Ca, Sr și Ba reacționează mult mai ușor, motiv pentru care acestea din urmă se păstrează sub petrol. Produșilor de oxidare sînt oxizii de tipul MO sau MO_2 (beriliu nu formează un peroxid).

Bazicitatea hidroxizilor lor crește cu creșterea lui Z; $Be(OH)_2$ este amfoter, $Mg(OH)_2$ are caracter slab bazic - ambii fiind greu solubili, în timp ce hidroxizii de Ca, Sr și Ba sînt baze tari, solubile în apă; $Ba(OH)_2$ este baza cea mai tare și cea mai solubilă în apă.

In privința compușilor cu H_2, hidrura de beriliu, BeH_2 prezintă o structură polimeră; celelalte hidruri sînt ionice.

Dintre sărurile simple, se remarcă sulfații și carbonații a căror solubilitate scade în seria : $Be > Mg > Ca > Sr > Ba$. Spre deosebire de metalele alcaline, carbonații acizi ai metalelor din grupa a II-A sînt mai solubili decît carbonații neutri, Stabilitatea termică a carbonaților variază conform seriei $Be < Mg < Ca < Sr < Ba$.

Tendinţa de a forma legături covalente şi dative scade în grupă odată cu creşterea razei ionice şi caracterizează în primul rînd Be şi mai puţin Mg şi Ca. Dicovalenţa beriliului se explică pe baza conceptului de hibridizare :



cînd se formează 2 orbitali hibrizi de tip sp. Compuşii beriliului divalent sînt ,însă, puţin stabili,Ei se stabilizează fie prin di-(poli)merizare : $(BeH_2)_n$, $(BeCl_2)_n$, fie prin formare de combinaţii complexe cu n.c.=4 : $[Be(H_2O)_4]^{2+}$, $[BeX_4]^{2-}$, $[Be(OH)_4]^{2-}$. Calciul şi magneziul formează combinaţiile complexe dintre cele mai stabile de tipul chelaţilor.

6.3.2.Beriliul şi magneziul

6.3.2.1.Stare naturală, obţinere,proprietăţi

Stare naturală.Beriliu şi Mg se găsesc în natură numai sub formă de compuşi.Principalii compuşi (minerale) sînt : $3\,BeO.Al_2O_3.6SiO_2$ (sau $Be_3Al_2(SiO_3)_6$)- beril ;cu varietăţi colorate diferit : smaragd(verde), acvamarin(albastru) ; $MgCO_3$ -magnezit ; $MgCO_3.CaCO_3$ -dolomit; $MgCl_2.KCl.6H_2O$ -carnalit ; $MgAl_2O_4$ -spinel. In ţara noastră se găsesc mari zăcăminte de dolomit în judeţele Cluj-Napoca şi Hunedoara.

Magneziul se găseşte , sub forma unei combinaţii complexe, în clorofila plantelor şi într-o serie de enzime din corpul animal.

Obţinere.Aceste elemente se obţin fie prin reducere chimică, fie prin reducere catodică (electroliză). Ca reducători chimici se folosesc metale alcaline sau carbon :

$$BeF_2 + 2\,K = Be + 2\,KF \;;\quad MgO + C \xrightarrow{2000^oC} Mg + CO$$

Prin reducere catodică, beriliu se obţine supunînd electrolizei un amestec de 50% $BeCl_2$ + 50% NaCl, după următoarul mecanism:

$$BeCl_2 + NaCl = Na/BeCl_3/ \;;\quad /BeCl_3/^- = Be^{2+} + 3\,Cl^-$$

$$(-)\;Be^{2+} + 2\,e^- = Be \qquad (+)\;3\,Cl^- = 3/2\,Cl_2 + 3e^-$$

In cazul magneziului, se supune electrolizei carnalitul anhidru topit,la 700-800°C, sau un amestec de $MgCl_2$ anhidră şi $CaCl_2$+ NaCl ;la catod se obţine magneziu metalic iar la anod se degajă clor.

Proprietăţi fizice .Beriliu şi Mg sînt metale alb-argintii (Be cu nuanţă mai cenuşie); beriliu este dur,dar casant,devenind

malleabil la roşu.Magneziul este relativ moale, ductil şi tenace. Sînt bune conducătoare de căldură şi electricitate.Formează cu alte metale o serie de aliaje cu importanţă în tehnică. Astfel, aliajele Fe-C-Be (oţeluri apeciale) se remarcă prin elasticitatea lor ridicată care nu dispare nici la încălzire puternică (arcuri de oţel cu beriliu). Magneziul se aliază uşor cu Al (duraluminiu),cu Mn(magnaliu). Duraluminiul prezintă o rezistenţă mare la rupere iar magnaliul - la coroziune. Astfel de aliaje, dure dar uşoare, se utilizează la construirea avioanelor , automobilelor şi a unor maşini industriale.

Proprietăţi chimice. Din punct de vedere chimic, beriliul se aseamănă cu Al; magneziu este mai reactiv decît Be.Astfel,cele două metale reacţionează cu oxidanţi ca : nemetale (H_2, X_2,O_2, S, etc.) formînd compuşi binari :

$$M + 1/2\ O_2 = MO \text{ (cu proprietăţi protectoare)}$$
$$M + X_2 = MX_2 \ ; \ M + S = MS$$

Prin aprinderea magneziului în aer,acesta arde cu flacără albă. Cu azotul, se combină numai la temperaturi ridicate, formînd nitruri: M_3N_2. Beriliu nu descompune apa,în timp ce Mg are acţiune reducătoare faţă de vaporii de apă :

$$Mg + 2\ H_2O = Mg(OH)_2 + H_2$$

Amalgamele de magneziu reacţionează cu apa chiar la temperatura obişnuită.Beriliu şi Mg reacţionează cu acizii formînd săruri şi H_2:

$$M + 2HX = MX_2 + H_2$$

Magneziul reacţionează mult mai uşor cu oxiacizii diluaţi şi mai greu cu acidul sulfuric concentrat. Ambele metale deplasează metale mai puţin active din sărurile lor. Beriliu, cu proprietăţi amfotere, se dizolvă atît în acizi cît şi în baze :

$$2\ Be + 2\ NaOH = Na_2BeO_2 + H_2 \text{ (în topitură) ,şi}$$

$$Be + 2\ NaOH + 2\ H_2O = Na_2[Be(OH)_4] + H_2 \text{ (în soluţie).}$$

Datorită entalpiei de formare a MgO, dintre cele mai mari, magneziul poate reduce numeroşi oxizi ca:CO_2, SiO_2, SeO_2 :

$$2\ Mg + CO_2 = 2MgO + C$$

Magneziul formează compuşi organo-metalici. De exemplu, cu CH_3I, în soluţie eterică, formează iodura de metil-magneziu :

$$Mg + CH_3I = IMgCH_3$$

Halogenurile de alchil -magneziu prezintă importanţă deosebită în sinteza organică (reactivi Grignard).

6.3.2.2.Combinaţii cu Be(II) şi MG(II)

In condiţii normale , combinaţiile beriliului sînt pulberi cristaline albe,cu proprietăţide polimeri (datorită covalenţei lor). Numărul de coordinare maxim al beriliului este 4.Combinaţiile binare prezintă caracter amfoter ; oxidul , hidroxidul, carbonatul şi fosfatul de beriliu sînt greu solubili în apă. In soluţie apoasă, ionul de Be^{2+} se găseşte sub forma unui acvo-complex de forma: $[Be(H_2O)_4]^{2+}$,puternic hidrolizabil. Formează o serie de combinaţii complexe cationice cu o serie de liganzi organici.Cationul complex de tip amoniacat, $[Be(NH_3)_4]^{2+}$ este stabil din punct de vedere termic dar se descompune în prezenţa apei.

In compuşii cu Mg(II), solubili în apă,se întîlneşte ionul complex $[Mg(H_2O)_6]^{2+}$. Amoniacaţii cu Mg(II) sînt stabili numai în stare solidă.Complecşii cei mai stabili cu Mg(II) sînt cei de tipul chelaţilor (cu complexon III).

Sărurile de beriliu, ca şi metalul însuşi,sînt toxice.

Hidruri. MH_2, Se obţin pe căi indirecte. In cazul Be,hidrura este o substanţă solidă, cu structură polimeră, $(BeH_2)_n$, asemănătoare cu $(AlH_3)_n$, şi se obţine prin reacţia $BeCl_2$ cu LiH,în soluţie eterică :

$$BeCl_2 + 2\ LiH = BeH_2 + 2\ LiCl$$

Hidrura de magneziu, cu structură ionică, MgH_2,este mult mai stabilă ,dar se descompune în prezenţa apei.Cu hidrurile borului şi aluminiului, formează hidruri complexe de tipul : $Mg[BH_4]_2$ şi $Mg[AlH_4]_2$,utilizate ca reducători.

Oxizi, MO şi MO_2(cunoscut numai la Mg).Oxizii normali se obţin prin sinteză sau prin calcinarea unor compuşi :

$$M + 1/2\ O_2 = MO\ ;\ M(OH)_2 \xrightarrow{t^o} MO + H_2O\ ;$$

$$MCO_3 \xrightarrow{t^o} MO + CO_2$$

Oxizii se prezintă sub forma unor pulberi albe,greu fuzibile : BeO(p.t.2520°C); MgO (p.t.2800°C).Pe această bază,sînt utilizaţi ca materiale refractare la construirea aparaturii chimice,avioanelor,rachetelor etc. Sînt greu solubili în apă; oxidul de magneziu are proprietăţi slab bazice în timp ce BeO este amfoter :

$$BeO + 2HX = BeX_2 + H_2O \text{ (proprietăţi bazice)}\ ;$$

$$BeO + 2\ NaOH = Na_2BeO_2 + H_2O \text{ (proprietăţi acide)}$$

Hidroxizi, $M(OH)_2$. Hidroxizii se obţin prin tratarea unei sări solubile de M^{2+} cu o bază mai tare :

$$M^{2+} + 2\ HO^- = M(OH)_2 \text{ (precipitate albe)}$$

Sînt substanţe greu solubile în apă, bazicitatea lor crescînd de la Be (amfoter) la Mg (bază slabă) :

$$Be(OH)_2 + 2\,HO^- = [Be(OH)_4]^{2-};\ Be(OH)_2 + 2H^+ = Be^{2+} + 2H_2O$$

$$Mg(OH)_2 + 2H^+ = Mg^{2+} + 2H_2O$$

La calcinarea hidroxizilor, se obţin oxizii corespunzători:

$$M(OH)_2 \longrightarrow MO + H_2O$$

Halogenuri, MX_2 . Halogenurile se obţin prin metode variate : sinteză directă, dizolvarea oxizilor, hidroxizilor sau a unor săruri greu solubile în hidracidul respectiv. Sînt substanţe solide, cristalizate, uşor hidrolizabile (mai ales în cazul Be) cu reacţie acidă. Halogenurile de Be prezintă o structură polimeră, cu punţi de halogen; de exemplu :

$(BeX_2)_n$:

Aceeaşi structură poate fi interpretată şi pe baza conceptului de legătură tricentrică.

La beriliu, se cunosc şi ioni complecşi de tipul $[BeX_4]^{2-}$, cu structură tetraedrică.

Halogenurile de magneziu sînt substanţe ionice, ce conţin acvocationul complex $[Mg(H_2O)_6]^{2+}$ incolor. Dizolvarea lor în apă este însoţită de o puternică degajare de căldură. Cea mai importantă halogenură de Mg este $MgCl_2$ care separă sub forma cristalohidratului $MgCl_2 \cdot 2H_2O$. Prin dizolvare în apă, soluţia capătă caracter acid datorită hidrolizei :

$$MgCl_2 + H_2O \rightleftarrows Mg(OH)Cl + HCl \text{ (la } 450^oC\text{)};$$

$$MgCl_2 + 2\,H_2O \rightleftarrows Mg(OH)_2 + 2\,HCl \text{ (la } t>500^oC\text{)}$$

Clorura de magneziu se utilizează la fabricarea cimentului Sorel (în amestec cu MgO), a hîrtiei pergament şi ca ignifug pentru lemn.

Săruri ale acizilor oxigenaţi

Sulfaţii, MSO_4 , se obţin prin metode generale : dizolvarea metalelor, oxizilor, hidroxizilor sau carbonaţilor metalici în H_2SO_4. Sînt substanţe cristalizate, $BeSO_4 \cdot 4H_2O$, $MgSO_4 \cdot 6H_2O$, solubile în apă. Sulfatul de magneziu se găseşte şi în natură sub forma $MgSO_4 \cdot H_2O$ (kieser), însoţind minereurile de potasiu. Are gust amar (sare amară) şi se utilizează în medicină (purgativ), industria textilă (ca mordant), la fabricarea hîrtiei.

Azotaţii, $M(NO_3)_2$, obţinuţi prin metode generale, sînt săruri foarte solubile în apă, cu reacţie acidă.

Carbonaţii neutri şi acizi, MCO_3, $M(HCO_3)_2$. Carbonaţii de Be

și Mg apar și în natură. Mai importanți sînt $MgCO_3$ (magnezită) și $MgCO_3.CaCO_3$ (dolomit). Carbonații se descompun ușor prin încălzire:

$$MCO_3 \xrightarrow{t^\circ} MO + CO_2$$

Prin fierbere cu apă, în prezența CO_2, trec în carbonați acizi, solubili: $MCO_3 + CO_2 + H_2O \rightleftarrows M(HCO_3)_2$

Carbonatul de magneziu se utilizează la prepararea altor săruri de magneziu, a cărămizilor refractare, ca material de umplutură (pentru cauciuc, hîrtie) și pentru căptușeala bazică în industria fontei.

Fosfați. Dintre fosfați, mai importanți sînt cei de magneziu: $Mg_3(PO_4)_2$ și fosfatul dublu de magneziu și amoniu: $MgNH_4PO_4$. Prin calcinarea fosfatului dublu se obține pirofosfat de magneziu:

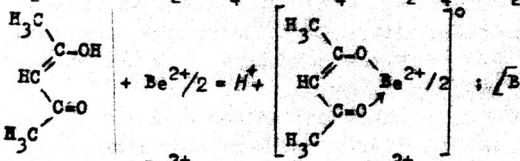
$$2\ MgNH_4PO_4 \longrightarrow Mg_2P_2O_7 + 2\ NH_3 + H_2O$$

Această transformare este utilizată în chimia analitică cantitativă la dozarea gravimetrică a magneziului.

Silicați de magneziu. Talcul, $Mg_3/Si_4O_{10}/(OH)_2$, intră în compoziția multor roci. În rețeaua cristalină a talcului, straturile sînt mai slab legate între ele, astfel încît pot luneca ușor unele peste altele; de aceea, talcul este moale (duritatea 1). Se utilizează ca lubrifiant pentru unele mecanisme, în industria ceramică (ca izolator), ca pudră cosmetică etc. Azbestul de compoziție: $Mg_6/Si_4O_{11}/(OH)_6.H_2O$, are o structură fibroasă, este ignifug și izolator.

Combinații complexe. Beriliul are o tendință pronunțată de a forma combinații complexe de tipul hidroxo-, halogeno-complecșilor și a chelaților:

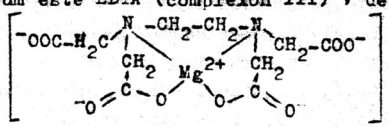
$$BeF_2 + 2\ KF = K_2[BeF_4]\ ;\quad BeSO_4 + Na_2SO_4 = Na_2[Be(SO_4)_2]\ ;$$



$$+\ Be^{2+}/2 = H^+ +$$

$$;\ [Be(acac)_2]^\circ$$

Atît pentru Be^{2+} cît și pentru Mg^{2+}, numărul de coordinație este 4. Magneziul formează combinații complexe stabile cu liganși chelatanți, cum este EDTA (complexon III); de exemplu:



Formarea complexonatului de magneziu este utilizată la dozarea Mg.

6.3.3.Metale alcalino-pământoase (Ca,Sr,Ba,Ra)

Aceste metale, cu proprietăţi asemănătoare, formează familia propriu-zisă a elementelor alcalino-pământoase.Sînt elemente puternic electropozitive, activitatea lor chimică crescînd de la Ca la Ra (element radioactiv).

6.3.3.1.Stare naturală.Obţinere.Proprietăţi

Stare naturală.In natură, Ca, Sr şi Ba se găsesc numai sub formă de combinaţii. Radiul se găseşte în minereurile de uraniu (pechblena, U_3O_8),unde apare prin dezintegrarea uraniului,din care se şi extrage. Principalele minereuri naturale de Ca, Sr,Ba sînt: $CaCO_3$, cu varietăţi cristaline (calcita şi aragonita),semicristaline(marmura), amorfe (calcar, creta); $CaSO_4.2H_2O$ (gips);CaF_2 (fluorina); $Ca_5/(PO_4)_3X/$, cu X=F,Cl,OH^- (fluor- clor- şi hidroxi-apatită), $SrSO_4$(celestina); $BaSO_4$ (baritina), $BaCO_3$ (witurita) etc.Calciul se găseşte, de asemenea în regnul vegetal şi animal sub formă de $Ca_3(PO_4)_2$

Obţinere.Ca, Sr, Ba nu se pot obţine prin reducerea oxizilor cu C deoarece, fiind metale foarte active,reacţiile necesită temperaturi ridicate care favorizează formarea carburilor. Ele se obţin fie prin reducerea compuşilor lor cu metale alcaline-mai active, fie prin electroliză.In practică, se supune electrolizei clorurile de Ca, Sr şi Ba, în stare topită :

$$MCl_2 = M^{2+} + 2\,Cl^-$$

$$(-)\ M^{2+} + 2\,e^- = M\ ;\quad (+)\ 2\,Cl^- = Cl_2 + 2\,e^-$$

Radiul a fost obţinut de soţii Marie şi Pierre Curie prin prelucrarea pechblendei, în urma unor separări prin recristalizări fracţionate.

Proprietăţi fizice.Sînt metale alb-argintii, dar expuse în aer îşi pierd repede luciul metalic. Cu excepţia bariului, sînt metale uşoare ,cu densitate mică.Conductibilităţile lor termice şi electrice sînt apreciabile. Cristalizează în reţele diferite :Ca, Sr,Ra - c.c.f. iar Ba -c.c.i.

Proprietăţi chimice .Potenţialele standard de electrod ale acestor metale prezintă valori scăzute şi în consecinţă sînt deosebit de reactive (caracter reducător) ;în seria tensiunilor sînt aşezate în stînga hidrogenului.Caracterul lor reducător se manifestă în reacţiile cu oxidanţi ca : nemetale (O_2,X_2,H_2,S,N_2,P,C),apa, acizi, săruriţle metalelor mai puţin active, alţi oxidanţi. Reacţia cu halogenii şi O_2 are loc la rece ,cînd se formează halogenuri, respectiv oxizi :

$$M + X_2 = MX_2 \; ; \; M + 1/2\, O_2 = MO$$

In stare topită, calciul reacționează ușor cu H_2 formînd CaH_2. Cu S, N_2, C, reacțiile au loc la cald, cînd se formează compușii binari respectivi : MS, M_3N_2; M_3P_2, MC_2. Reacționează cu apa chiar la rece cu formare de hidroxizi și H_2

$$M + 2\, H_2O = M(OH)_2 + H_2$$

Se dizolvă ușor în acizi minerali cu formare de săruri și degajare de H_2. Ca și metalele alcaline, se dizolvă și în amoniac, rezultînd soluții albastru-închis, din care, prin evaporare, depun cristale de $[M(NH_3)_6]$. Încălzite în atmosferă de amoniac gazos, formează amiduri :

$$M + 2\, NH_3 = M(NH_2)_2 + H_2$$

Metalele alcalino-pămîntoase se utilizează în practică ca atare, sub formă de aliaje sau de combinații. Astfel calciul este folosit drept agent reducător, ca agent de decarburare și de desulfurare. Stronțiul și Ba intră în componența unor aliaje (Pb-Ba, pentru tipografie) și într-o serie de amestecuri pirotehnice. Ionii Ca^{2+} prezintă o importanță deosebită pentru regnul animal și vegetal; pe lîngă faptul că intră în constituția scheletului osos, ei au acțiune antagonistă față de ionii metalelor alcaline. Combinațiile cu bariu sînt foarte toxice.

6.3.3.2. Combinații cu M(II)

In toți compușii lor, aceste metale prezintă starea de oxidare +II. Oxizii și hidroxizii, MO și $M(OH)_2$, au caracter bazic ce crește în grupă odată cu creșterea numărului atomic. În același sens crește și solubilitatea lor. Majoritatea sărurilor cu M(II) sînt incolore (cu excepția cazurilor cînd anionul este colorat); sînt solubile în apă (legături ionice) și separă sub formă de cristalohidrați: $CaCl_2.6H_2O$, $Ca(NO_3)_2.nH_2O$, cu n=2...4. Dintre sărurile cu solubilitate scăzută în apă, menționăm : sulfații, a căror solubilitate scade în grupă, carbonații - a căror solubilitate crește cu creșterea lui Z, fosfații neutri, oxalații, cromații.

Tendința ionilor M^{2+} de a forma combinații complexe este mai scăzută decît la Be și Mg. Ionii Ca^{2+}, Sr^{2+} și Ba^{2+} formează ușor chelați cu etilen-diamina, EDTA etc.

Hidrurile, MH_2 , cu legături ionice, se obțin prin reacția metalelor în stare topită cu H_2 gazos. Ele prezintă caracter bazic și reducător:

$$MH_2 + 2\, H_2O = M(OH)_2 + 2H_2$$

Oxizi și peroxizi, MO și MO_2 . Oxizii normali se obțin prin:

- calcinarea carbonaților : $CaCO_3 \xrightarrow{900^oC} CaO + CO_2$

-arderea metalelor în aer : $2M + O_2 = 2MO$

Peroxizii se obţin fie prin încălzirea oxizilor normali în O_2 ,

$BaO + 1/2\ O_2 \xrightarrow[500^oC]{350^oC} BaO_2$, fie prin reacţia hidroxizilor cu apă oxigenată : $Ca(OH)_2 + H_2O_2 = CaO_2 + 2\ H_2O$

Oxizii sînt pulberi cristaline, a căror solubilitate creşte de la Ca la Ba.Sînt substanţe puternic bazice, reacţionînd cu apa, oxizii acizi, acizii. Cel mai important oxid este CaO, var nestins, care prin dizolvare în apă conduce la $Ca(OH)_2$ - var stins, utilizat la obţinerea materialelor de construcţii :

$CaO + H_2O = Ca(OH)_2$; $Ca(OH)_2 + CO_2$(din atmosf.)$= CaCO_3 + H_2O$

Prin încălzirea CaO cu C la 2000°C, se obţine carbidul :

$CaO + 3\ C = CaC_2 + CO$

Hidroxizii, $M(OH)_2$,se obţin printr-o mare varietate de reacţii:

$M + 2\ H_2O = M(OH)_2 + H_2$; $MO + H_2O = M(OH)_2$

$MH_2 + 2\ H_2O = M(OH)_2 + 2H_2$

Laptele de var este format din $Ca(OH)_2$,parte în soluţie şi parte în suspensie.Lăsat mai mult timp în repaus, partea nedizolvată se depune iar soluţia limpede de deasupra poartă numele de apă de var, cu caracter puternic bazic (aspect leşietic, caustic). Lăsat în aer, varul stins absoarbe încet CO_2 şi trece în $CaCO_3$ (carbonatare). Bazicitatea şi solubilitatea hidroxizilor creşte în grupă odată cu creşterea lui Z. Hidroxidul de calciu este mult utilizat în industrie : la fabricarea zahărului, obţinerea clorurii de var, a sodei caustice, în industria tăbăcăriei, ca dezinfectant etc. Soluţia saturată de $Ba(OH)_2$- apă de barită, se utilizează ca reactiv în detecţia CO_2 (formarea tulhurelei de $BaCO_3$).

Halogenuri, MX_2 .Se obţin prin sinteză din elemente sau prin dizolvarea carbonaţilor metalici în HX. Mai importante sînt:

CaF_2, se găseşte în natură sub numele de fluorină, greu solubilă în apă.În stare solidă, pură, este transparentă pentru razele ultraviolete.Se utilizează în optica medicală, la gravarea sticlei, la fabricarea HF etc.

$CaCl_2$, în stare anhidră este o masă albă,foarte higroscopică; dizolvarea ei în apă este însoţită de o puternică degajare de căldură. Formează mai mulţi hidraţi, dintre care cel mai stabil este $CaCl_2.6H_2O$ .Se foloseşte la obţinerea amestecurilor răcitoare,a calciului metalic, ca agent de uscare (sub formă de $CaCl_2$ anhidră).

$BaCl_2$ se obţine industrial prin reducerea $BaSO_4$ cu C urmată de tratarea BaS obţinută cu $CaCl_2$ (soluţie saturată) :

$$BaSO_4 + 4\ C = BaS + 4\ CO\ ;\ BaS + CaCl_2 = CaS + BaCl_2$$

Este o substanţă toxică şi se prezintă sub forma unei mase albe, uşor solubilă în apă. Din soluţie apoasă, cristalizează ca dihidrat, $BaCl_2.2H_2O$. Sub această formă, se utilizează la prepararea altor compuşi de bariu şi la identificarea şi dozarea ionului SO_4^{2-} ($Ba^{2+} + SO_4^{2-} = BaSO_4$ - precipitat alb, greu solubil).

Săruri ale acizilor oxigenaţi. Sulfaţii, MSO_4, se obţin prin metode generale ca :

$$MCO_3 + H_2SO_4 = MSO_4 + H_2O + CO_2\ ;$$
$$MX_2 + H_2SO_4 = MSO_4 + 2\ HX$$

Sulfaţii de Ca, Sr, Ba, insolubili, apar şi în natură : $CaSO_4.2H_2O$ (gips), $BaSO_4$ (baritină). Deseori, $CaSO_4$ se mai găseşte dizolvat în apă, imprimîndu-i acesteia (slături de alte săruri de Ca^{2+}) duritatea permanentă. Sulfaţii sînt săruri greu solubile, care variază conform seriei Ca > Sr > Ba . Gipsul se exploatează în cantităţi mari în vederea transformării în ipsos şi mai departe, în anhidrit sau în CaO :

$$CaSO_4.2H_2O \xrightarrow[-3/2H_2O]{120-130^oC} CaSO_4.1/2H_2O \xrightarrow{160^oC} CaSO_4 \xrightarrow{1450^oC}$$
(gips) (ipsos) -1/2H_2O (anhidrit)

$$\longrightarrow CaO + SO_2 + 1/2\ O_2$$

Ipsosul, fin divizat, se utilizează în construcţii pentru mulaje, la prepararea unor pigmenţi albi, în industria sticlei şi a cimentului. Sulfatul de bariu, $BaSO_4$, cel mai greu solubil, se descompune la temperatură mai înaltă (1600°C). Se utilizează în radioscopie (datorită puterii mari de absorbţie a razelor X), ca pigment alb în vopsitorie, la obţinerea noroaielor de foraj în sondele petroliere

Carbonaţii, MCO_3 şi $M(HCO_3)_2$. Carbonaţii neutri ai acestor metale sînt substanţe greu solubile. În prezenţa CO_2 şi a apei, trec în bicarbonaţi solubili. Carbonaţii neutri apar în natură sub formă de $CaCO_3$ şi $MgCO_3$ sau ca dolomit ($CaCO_3.MgCO_3$). Sub formă solubilă, $Ca(HCO_3)_2$ este unul din componenţii minerali ce conferă apei duritate temporară.

Transformarea : $CaCO_3 + CO_2 + H_2O \rightleftarrows Ca(HCO_3)$ are loc relativ uşor în natură. Astfel, în peşteri, eliminarea CO_2 din apele care

conţin $Ca(HCO_3)_2$ face ca sarea insolubilă, $CaCO_3$ să se depună pe bolta peşterii, sub forma unui con cu vîrful în jos (stalactită), în timp ce apa care cade favorizează depunerea sării de calciu sub forma unui con cu vîrful în sus (stalagmită).

Ionii de Ca^{2+}, din apele dure, pot fi îndepărtaţi fie prin încălzire, fie prin metode chimice în urma tratării cu agenţi precipitanţi sau schimbători de ioni. Duritatea temporară, dată de sărurile de Ca^{2+} şi Mg^{2+}, sub formă de bicarbonaţi, se îndepărtează prin încălzire, cînd bicarbonaţii trec în carbonaţi greu solubili. Duritatea permanentă se îndepărtează prin tratare cu agenţi precipitanţi sau cu schimbători de ioni (cationiţi şi anioniţi)

Carbonatul de calciu, $CaCO_3$, cel mai important, sub diferite forme, se utilizează la prepararea altor săruri de calciu, ca fondant (în industria metalurgică), la obţinerea varului şi cimentului; marmura - material rezistent la uzură şi intemperii este folosită ca material de construcţie. Creta se foloseşte la prepararea unor lacuri şi vopsele, la scris, la lustruitul suprafeţelor metalice.

Fosfaţii neutri, $M_3(PO_4)_2$, sînt greu solubili în apă în timp ce fosfaţii acizi sînt mult mai solubili. Importanţi sînt cei de calciu : $Ca_3(PO_4)_2$, $Ca(H_2PO_4)_2$, $CaHPO_4$. Transformarea fosfatului neutru, greu solubil, în fosfat diacid solubil prezintă importanţă în industria îngrăşămintelor cu fosfor :

$$Ca_3(PO_4)_2 + 2\ H_2SO_4 = Ca(H_2PO_4)_2 + 2\ CaSO_4$$
(superfosfat)

Azotaţii, $M(NO_3)_2$, sînt săruri solubile, cristalizate, care se obţin prin dizolvarea carbonaţilor metalici în acid azotic. Azotatul de calciu apare şi în natură (salpetru de Norvegia)

Combinaţii complexe. Tendinţa acestor metale de a forma combinaţii complexe este mult mai redusă decît la Be şi Mg. Mai importante sînt cele de tipul chelaţilor cu liganzi ca EDTA, etilendiamina ; complexonatul de calciu este utilizat în practica analitică.

7. METALE DIN BLOCUL p

7.1. Caractere generale

Elementele metalice din grupele III-A....VI-A au electronul distinctiv situat într-un orbital exterior de tip p. Structurile periferice ale acestor metale sînt :

III-A (Al, Ga, In, Tl); ns^2np^1 ; V-A (Bi): ns^2np^3 ;
IV-A (Ge, Sn, Pb) ; ns^2np^2 ; VI-A (Po): ns^2np^4

Electronegativitatea acestor metale este mai mare decît a celor din grupele I-A şi II-A., fiind deci metale mai puţin active. Potenţialele lor standard de electrod prezintă valori negative (cu excepţia Bi), metalele plasîndu-se înaintea hidrogenului în seria tensiunilor.

Deoarece atomii acestor metale pot pierde electroni atît din orbitalul s cît şi din orbitalii p, apar stări de oxidare variabile. Astfel, în grupa a III-A, dacă Al are numai starea de oxidare +III, Ga, In şi Tl prezintă şi stări de oxidare inferioare, +I şi +II. La fel, Ge, Sn şi Pb, din grupa a IV-A, prezintă stările de oxidare +II şi +IV, iar Bi, din grupa a V-A - +III şi +V.

Stabilitatea stării maxime de oxidare scade în grupă odată cu creşterea numărului atomic Z, deoarece, odată cu creşterea lui Z, electronii din orbitalul 2 s tind să se transforme într-o pereche inertă (consecinţă a efectului de penetraţie). Aşadar, compuşii cei mai stabili corespund următoarelor stări de oxidare: +III (Al, Ga, In), +I (Tl), +IV (Ge, Sn), +II (Pb) şi +III (Bi).

Compuşii acestor metale în stări joase de oxidare prezintă legături cu caracter predominant ionic în timp ce stările de oxidare superioare corespund unor compuşi cu un grad ridicat de covalenţă.

Bazicitatea compuşilor (oxizi, hidroxizi) scade odată cu creşterea stării de oxidare : $SnO > SnO_2$; $TlOH > Tl(OH)_3$.

Proprietăţile redox ale compuşilor acestor elemente sînt de asemenea foarte importante pentru practica chimică. Astfel, compuşii de Sn(II), nestabili, manifestă caracter puternic reducător, în timp ce compuşii cu Tl(III), Pb(IV) şi Bi(V) - caracter puternic oxidant.

Tendinţa acestor metale de a forma combinaţii complexe este mult mai mare decît a celor din grupele I-A şi II-A.

7.2. Metale din grupa a III-A (Al, Ga, In, Tl)

7.2.1. Caractere generale

In grupa a III-A se găsesc următoarele metale: aluminiu (Al), galiu (Ga), indiu (In) şi taliu (Tl). Principalele caracteristici ale acestor metale sînt prezentate în tab. 7.1. In structura electronică a atomilor lor, cei trei electroni de valenţă se dispun astfel : $\underset{ns^2}{\uparrow\downarrow}\ \underset{np^1}{\uparrow}\ -\ -$

Atomii lor pot ceda cu uşurinţă electronii din stratul periferic pentru a forma ioni M^{3+}. Ionii M^{3+}, în soluţie apoasă, sînt mai curînd ioni complecşi de forma $/M(H_2O)_6/^{3+}$. In general, sărurile

corespunzătoare sînt incolore ,cu excepţia celor ce conţin anion colorat. Spre deosebire de Al, care în combinaţii se află în mod constant în starea de oxidare +III,Ga, In şi Tl se întîlnesc şi în stări de oxidare inferioare, +I şi +II. Pentru taliu,starea de oxidare cea mai stabilă este +I, ionii Tl^+ asemănîndu-se cu ionii Ag^+, Pb^{2+} şi $K^+(Na^+)$. Compuşii cu Tl(III), cu stabilitate redusă, prezintă caracter puternic oxidant.Astfel, pentru sistemul :

$Tl^{3+} + 2\ e^- = Tl^+$, potenţialul standard de reducere are valoarea $\mathcal{E}^\circ$= +1,25 V. Nici compuşii cu M(II) nu sînt stabili;ei suferă un proces de dismutaţie ,conform echilibrului :

$$2\ M^{2+} \rightleftarrows M^{3+} + M^+$$

Dacă la taliu, cel mai electropozitiv, majoritatea compuşi-

Tab.7.1.Unele proprietăţi ale metalelor din grupa a III-A

Simbol	Z	Structură electronică	Stări de oxidare	Electronegat.	I_{III} (eV)	$r_{M^{3+}}$ (Å)	$\mathcal{E}^\circ_{M^{3+}/M}$ (V)
Al	13	$/Ne/3s^2 3p^1$	+III	1,87	28,44	0,50	-1,66
Ga	31	$/Ar/3d^{10}4s^2 4p^1$	+III,+II	1,81	30,6	0,62	-0,53
In	49	$/Kr/4d^{10}5s^2 5p^1$	+III,+II	1,49	27,9	0,81	-0,34
Tl	81	$/Xe/4f^{14}5d^{10}5s^2 6p^1$	+I,+II,+III	1,44	29,27	0,95	-0,72

lor au caracter predominant ionic, cei de Al, Ga şi în parte In, avînd caracter deficitar în electroni,prezintă legături cu un grad ridicat de covalenţă.In astfel de compuşi covalenţi,atomii lor utilizează 3 orbitali hibrizi sp^2- rămînînd la fiecare atom cîte un orbital atomic pur. Stabilizarea acestor compuşi se realizează ,ca şi la bor,prin formare de legături π,de legături tricentrice şi prin formare de combinaţii complexe.

Compuşii covalenţi prezintă caracter de acizi Lewis şi participă în diferite sisteme de reacţie donor-acceptor ,cu formare de combinaţii complexe :

$$AlCl_3 + Cl^- = [AlCl_4]^- \quad ; \quad Al(OH)_3 + HO^- = [Al(OH)_4]^-$$

Numărul de coordinare în combinaţii complexe variază între 4 şi 6.De exemplu : $[AlCl_4]^-$, $[AlF_6]^{3-}$, $[TlX_6]^{3-}$. Ionii complecşi cu n.c.=4 prezintă simetrie tetraedrică iar cei cu n.c.=6- simetrie octaedrică(sp^3d^2).

7.2.2.Stare naturală.Obținere.Proprietăți

Stare naturală. Aluminiul este unul dintre elementele cele mai răspîndite în natură (7,5%) situîndu-se pe locul altreilea după oxigen și siliciu. In natură se găsește numai sub formă de compuși. Principalele minereuri de aluminiu sînt :

-corindonul α-Al_2O_3, cu varietăți colorate avînd caracter de pietre semipreționse :safir (albastru),rubin (roșu), topaz (galben), smarald (verde) ;

- bauxită : $Al_2O_3.nH_2O$ sau AlO(OH) ;

-aluminosilicați, cu structură spațială ce conțin anioni macromoleculari tridimensionali (feldspați, zeoliți,ultramarine);

- alte minerale ca : $Na_3[AlF_6]$ -criolit , $M^{II}Al_2O_4$ -spineli.

Galiul, In și Tl sînt elemente rare și dispersate, însoțind aproape constant zincul în blendă (ZnS).

In țară la noi există o serie de minereuri de Al sub formă de bauxită în Munții Apuseni. Pe plan mondial, rezerve mari de bauxită există în Guineea, SUA și URSS.

Metode de obținere.In principiu,aceste metale pot fi obținute atît prin reducere chimică cît și prin reducere catodică (electroliză).Ca reducători chimici se utilizează metale mai active decît ele cum sînt metalele alcaline :

$$AlCl_3 + 3\ Na = 3\ NaCl + Al$$

Galiu, indiu și taliu se obțin prin reducerea oxizilor,la cald,în atmosferă de hidrogen :

$$M_2O_3 + 3\ H_2 = 2\ M + 3\ H_2O$$

Industrial, aluminiul se obține din bauxită.Procedeul constă din două etape :

1.Obținerea aluminei (Al_2O_3 pur) ;

2. Obținerea aluminiului prin electroliza trioxidului de dialuminiu în criolit topit

Obținerea aluminei. Prelucrarea bauxitelor în vederea obținerii aluminei se realizează după diferite procedee.Astfel, pentru bauxitele sărace în Fe_2O_3 și SiO_2,se utilizează procedeul Bayer. Conform acestui procedeu,bauxita, în prealabil calcinată și măcinată,este tratată cu o soluție apoasă de NaOH (40%),în autoclave la t=160-170°C și p=4-6 atm.In aceste condiții, trioxidul de aluminiu trece în soluție sub formă de complex solubil :

$$Al_2O_3 + 2\ NaOH + 3\ H_2O = 2\ Na[Al(OH)_4]$$

Impurităţile, Fe_2O_3 şi SiO_2, rămîn în suspensie .Amestecul se filtrează pentru separarea componentelor insolubile care formează "noroiul roşu" (şlam). Prin diluarea soluţiei care conţine complexul de aluminiu şi barbotare de CO_2 ,se precipită $Al(OH)_3$:

$$2\ Na[Al(OH)_4] + CO_2 = 2\ Al(OH)_3 + Na_2CO_3 + H_2O$$

Hidroxidul de aluminiu obţinut se filtrează şi apoi se calcinează în cuptoare rotative la 1200°C, cînd se obţine Al_2O_3 (alumina):

$$2\ Al(OH)_3 \longrightarrow Al_2O_3 + 3\ H_2O$$

Noroiul roşu rămas la separarea $Al(OH)_3$ conţine în afara oxizilor de fier şi siliciu şi oxizi de titan şi vanadiu care pot fi separaţi ulterior.

Obţinerea aluminiului prin electroliza Al_2O_3.

Trioxidul de dialuminiu nu poate fi redus cu carbon, pentru a obţine Al metalic, deoarece se formează uşor Al_4C_3. De aceea se foloseşte reducerea electrolitică. Halogenurile de Al nu se pretează la obţinerea metalului prin electroliză, întrucît, cu excepţia AlF_3, celelalte sînt dimeri covalenţi cu conductibilitate electrică foarte scăzută. De aceea în practică se foloseşte electroliza Al_2O_3 în stare topită .Cum însă alumina are un punct de topire foarte ridicat (2050°C), în topitură se adaugă ca fondant criolitul , $Na_3[AlF_6]$ şi uneori fluorina, care scad temperatura de topire la circa 950°C.

Celula electrolitică (fig.7.1.) este formată dintr-o cuvă de oţel căptuşită cu material refractar şi blocuri de grafit ce constituie catodul; anodul este format din 12-14 bare (blocuri) de cărbune suspendate în topitură, cu posibilitate de înlocuire. Reînnoirea periodică a anozilor este necesară deoarece prin degajarea oxigenului la anod, ei se oxidează (corodează) la CO. Electroliza decurge la o tensiune de U=4V şi intensitate de curent, I=30.000-50.000 A.

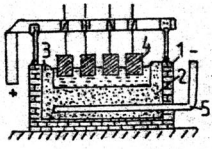


Fig.7.1. Secţiune printr-o celulă de electroliză a Al_2O_3; 1-cuvă; 2-căptuşeală refractară; 3.strat de grafit ;4-anozi de cărbune;5-catod

Mecanismul electrolizei, foarte complex, nu este pe deplin elucidat. In principiu, se admite că la electroliză participă şi criolitul, dar acesta se regăseşte calitativ şi cantitativ la sfîrşitul proceselor electrolitice.

Mecansimul electrolizei comportă următoarele procese :

$$Al_2O_3 = 2\,Al^{3+} + 3\,O^{2-}$$

$$Na_3[AlF_6] = 3\,Na^+ + [AlF_6]^{3-} \; ; \; [AlF_6]^{3-} = AlF_3 + 3\,F^-$$

$$(-)\; Na^+ + e^- = Na \; ; \; 3\,Na + AlF_3 = Al + 3\,NaF$$

$$(+)\; 2\,F^- = F_2 + 2e^{\cdot -} \; ; \; 3\,F_2 + Al_2O_3 = 2AlF_3 + 3/2\,O_2$$

$$O_2 + 2\,C = 2\,CO \text{ (sau } CO_2\text{)} \quad ,\text{şi}$$

$$AlF_3 + 3\,NaF = Na_3[AlF_6]$$

Deci în celulă se menţine relativ constantă concentraţia în criolit, în timp ce Al_2O_3 se consumă în favoarea aluminiului metalic. Aluminiul metalic se adună la fundul celulei de unde se evacuează şi se toarnă în lingouri.

In ţara noastră, bauxita din Munţii Apuseni este prelucrată în vederea obţinerii aluminei la Uzina de alumină de la Oradea iar la Slatina se obţine aluminiu prin electroliza aluminei.

Proprietăţi fizice. Metalele din grupa aluminiului sînt alb-argintii, taliul prezentînd nuanţe cenuşii-albastre. Menţinute în aer ,se închid la culoare şi devin asemănătoare plumbului. Aluminiul cristalizează în reţeaua c.c.f., Ga şi In- ortorombică iar Tl se prezintă în două forme cristaline :una α-hexagonală şi alta β-c.c.f.

Cu excepţie Al, metal uşor, celelalte sînt metale grele, densitatea taliului fiind asemănătoare cu a plumbului (11,5). Toate sînt metale moi, In şi Tl chiar mai moi decît plumbul în contrast cu galiul care este sfărîmicios. Cel mai dur este Al(2,7) şi totodată şi cel mai maleabil. Spre deosebire de Al, In şi Tl au punte de topire joase (156 ; 660°C), galiul prezintă un punct de topire neobişnuit de scăzut, 29,8°C dar un punct de fierbere foarte ridicat (2070°C) .Graţie acestei proprietăţi el este utilizat drept substanţă termometrică în domeniul 500-1000°C.

Dintre ele,Al are cea mai mare conductibilitate electrică (0,6 din cea a Ag). Aluminiul este paramagnetic, celelalte sînt diamagnetice. Formează uşor aliaje cu alte metale , dintre care se remarcă aliajele aluminiului cu Cu, Mg, Ni (duraluminiu,magnaliu), uşoare dar foarte rezistente faţă de agenţii corosivi. Taliul şi compuşii săi prezintă toxicitate ridicată.

Proprietăţi chimice. Metalele din grupa aluminiului sînt suficient de reactive. Caracterul lor reducător se manifestă în

reacţii cu nemetalele (O_2, X_2, S, N_2, P etc), apa, acizii, sărurile metalelor mai puţin active, alţi oxidanţi.

In aer, la temperatură obişnuită, Al, Ga şi In se acoperă cu o peliculă foarte subţire de oxizi care le protejează de oxidarea ulterioară. Taliul nu se oxidează decît în aer umed. Prin încălzire la 700°C, aluminiul sub formă de pulbere arde formînd Al_2O_3:

$$4\ Al + 3O_2 = 2\ Al_2O_3\ ;\ \Delta H = -1693\ Kj/mol$$

In aceleaşi condiţii, taliul formează Tl_2O.

Aluminiu, galiu şi indiu, în stare pură, nu descompun apa; amalgamele acestor metale descompun la cald apa cu formare de H_2. Prin încălzire, în curent de halogeni, formează halogenuri :

$$M + 3/2\ X_2 = MX_3 \text{ (la taliu se formează MX).}$$

Cu hidrogenul, aceste metale formează hidruri covalente, polimere, $(MH_3)_n$. La cald se combină de asemenea cu S formînd sulfuri, M_2S_3 şi M_2S (în cazul taliului), uşor hidrolizabile. Cu azotul se combină direct numai aluminiul formînd AlN. Celelelte nitruri se obţin prin încălzirea metalelor în amoniac gazos la 200°C.

Aluminiul şi galiul prezintă proprietăţi amfotere, reacţionînd atît cu acizii cît şi cu bazele :

$$M + 3HX = MX_3 + 3/2\ H_2\ ;$$

$$M + NaOH + 3\ H_2O = Na[M(OH)_4] + 3/2\ H_2$$

Acizii tari, cu excepţia HNO_3, conc., dizolvă aluminiul formînd sărurile corespunzătoare. Acidul azotic concentrat pasivează Al, fapt pentru care el este utilizat la construcţia de recipiente pentru transportul acidului azotic. Taliul reacţionează cu toţi acizii formînd săruri de Tl(I).

Din cauza afinităţii mari a aluminiului faţă de oxigen, el reduce uşor o serie de oxizi ai metalelor mai puţin active. Reacţia stă la baza procedeului aluminotermic de obţinere a unor metale (Mn, Cr, Fe, V etc) prin reducerea oxizilor lor cu aluminiu.

<u>Utilizări</u>. Aluminiul., ca atare şi sub formă de aliaje, este cel mai important material al tehnicii moderne, fiind utilizat în metalurgie, la construcţia de motoare, maşini, avioane, cisterne, în industria electronică, nucleară etc.

Galiul, In şi Tl se utilizează mai ales sub formă de aliaje cum sînt : In-Sn, Tl-Hg, în termometrie, ca aliaje uşor fuzibile, semiconductori etc.

Combinaţiile acestor metale, în special cele de Al, se utili-

zează pe scară largă în practica chimică.

7.2.3.Combinaţiile metalelor din grupa a III-A

Metalele din grupa aluminiului formează combinaţii în stările de oxidare +III, +II şi +I. Bazicitatea compuşilor creşte cu scăderea stării de oxidare, consecinţă a scăderii gradului de covalenţă a legăturilor chimice. Oxizii şi hidroxizii de Al şi Ga prezintă caracter amfoter ; în cazul In şi mai ales al taliului ,predomină caracterul bazic. Sărurile simple sînt în general incolore şi conţin cationii complecşi $[M(H_2O)_6]^{3+}$.Caracteristică este capacitatea ionilor M(III) de a forma combinaţii complexe anionice şi de tip chelat.

Hidruri, $(MH_3)_n$. Hidrurile sînt compuşi covalenţi, polimeri, mai puţin stabili decît boranii. Astfel, $(AlH_3)_n$ se descompune uşor la 100°C. Mai importante sînt hidrurile complexe cum este hidrura de litiu-aluminiu care se obţine conform reacţiei:

$$AlH_3 + LiH = Li[AlH_4]$$

Această hidrură complexă este utilizată ca reducător.

Oxizii acestor metale sînt de trei tipuri : M_2O_3 (M=Al,Ga,In, Tl), MO(M=Ga,In) şi M_2O (M=Tl).

Oxizii de forma M_2O_3 , cu excepţia Tl_2O_3,se obţin prin arderea metalelor în aer sau prin calcinarea hidroxizilor metalici:

$$2\ M + 3/2\ O_2 = M_2O_3 \ ;\ 2\ M(OH)_3 = M_2O_3 + 3\ H_2O$$

Se prezintă sub formă de pulberi greu solubile în apă, albe (Al_2O_3, Ga_2O_3) sau colorate (In_2O_3-galben, Tl_2O_3-brun). Caracterul lor bazic creşte în seria : Al < Ga < In < Tl.Oxizii de aluminiu şi galiu prezintă proprietăţi amfotere :

$$Al_2O_3 + 6HCl = 2\ AlCl_3 + 3H_2O \ ;\ Al_2O_3 + 2NaOH + 3H_2O = 2Na\ [Al(OH)_4]$$

Oxidul Tl_2O_3 are proprietăţi net bazice. Dintre ei, cel mai important este Al_2O_3 .Acesta prezintă două modificaţii cristaline : γ-Al_2O_3 cu structură cubică, higroscopică, mult mai reactivă,şi o formă α-Al_2O_3, hexagonal-compactă, stabilă la temperaturi ridicate,mult mai dură şi mai rezistentă la acţiunea acizilor şi bazelor. Există de,asemenea şi oxizi hidrataţi- oxi-hidroxizi,de tipul AlO(OH) - boemitul, diasporul etc.

Oxidul de aluminiu este utilizat la obţinerea aluminiului, la fabricarea cărămizilor refractare, suport pentru catalizatori,

sau chiar catalizator, absorbant etc.

Oxizii de tipul MO , mai puțin stabili, se obțin prin reducerea M_2O_3 cu metalul însuși :

$$M_2O_3 + M = 3\ MO$$

Oxizii de forma M_2O , mai importanți la taliu, se obțin prin descompunerea termică a M_2O_3 : $Tl_2O_3 \xrightarrow{t^\circ} Tl_2O + O_2$. Oxidul talos, Tl_2O are proprietăți puternic bazice: în reacție cu apa formează o bază tare , TlOH :

$$Tl_2O + H_2O = 2\ TlOH$$

Hidroxizi. $M(OH)_3$ și MOH. Hidroxizii de forma $M(OH)_3$ cu M=Al, Ga, In, Tl se obțin prin tratarea unei săruri solubile de M^{3+} cu amoniac sau hidroxizi alcalini :

$$M^{3+} + 3\ HO^- = M(OH)_3$$

Hidroxizii de Al și Ga sînt amfoteri :

$$M(OH)_3 + 3\ H^+ = M^{3+} + 3\ H_2O \ ; \ M(OH)_3 + HO^- = [M(OH)_4]^-$$

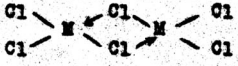
Hidroxizii de Al, Ga și In se prezintă sub forma unor precipitate gelatinoase, de culoare albă; cel de taliu este brun. Bazicitatea lor crește în ordinea : Al < Ga < In < Tl. Hidroxidul de aluminiu se folosește la obținerea oxidului de aluminiu, a aluminiului metalic, a sărurilor de aluminiu, ca mordant în vopsitorie ,la prepararea cernelurilor de tipar.

Săruri de aluminiu, galiu, indiu și taliu

Halogenuri : MX_3, MX_2, MX . Halogenurile de tip MX_3 (M=Al,Ga,In) se obțin prin sinteză directă sau prin dizolvarea metalelor, hidroxizilor metalici sau a unei sări greu solubile în HX. In stare anhidră, se obțin prin clorurarea oxidului în prezența carbonului:

$$Al_2O_3 + 3\ C + 3\ Cl_2 = 2\ AlCl_3 + 3\ CO$$

Stabilitatea termică a halogenurilor scade de la Al la Tl. Fluorurile prezintă legături ionice, clorurile și bromurile (M=Al,Ga) sînt dimeri cu legături tricentrice :



Deoarece, halogenurile MX_3 au proprietăți de acizi Lewis, ele formează o serie de aducți sau combinații complexe cu moleculele donoare:

$$MCl_3 \longleftarrow O(C_2H_5)_2 \ ; \ [MX_4]^- \text{ sau } [MX_6]^{3-} \text{ (comb.complexe)}$$
(aduct)

Halogenurile de taliu, TlX_3, cu stabilitate mult mai mică, se descompun cu degajare de halogen : $TlX_3 \longrightarrow TlX + X_2$.

Halogenurile de Tl(III) prezintă caracter oxidant :

$$Tl^{3+} + 3\ I^- = TlI + I_2$$

Halogenurile de tip MX (M=Tl)se obţin prin oxidarea taliului cu halogenul respectiv sau prin reducerea halogenurilor superioare. Ele se aseamănă cu halogenurile de Ag(I);TlF este solubilă în apă, celelalte sînt insolubile ,dar colorate de la galben la roşu (legături covalente).

Cea mai importantă halogenură este $AlCl_3$ care separă din soluţie sub formă de hexahidrat. In stare anhidră, se utilizează drept catalizator Friedel-Craftz în sinteza organică.

Sulfuri. M_2S_3 şi M_2S.Sulfurile se obţin numai pe cale uscată; în soluţie apoasă, hidrolizează puternic :

$$M_2S_3 + 6\ H_2O = 2M(OH)_3 + 3\ H_2S$$

Sulfaţi simpli şi dubli. Sulfaţii de Al, Ga, In şi Tl se obţin prin metode generale .Sînt săruri cristalizate, solubile în apă. Mai importanţi sînt :sulfatul de aluminiu, $Al_2(SO_4)_3.18\ H_2O$,piatra acră, care se obţine din caolin sau bauxită şi acid sulfuric.Se prezintă sub forma unei substanţe cristaline, solubilă în apă, cu gust astringent. In apă hidrolizează cu reacţie slab acidă. Cu sulfaţii alcalini şi de amoniu, formează sulfaţi dubli de tipul alaunilor : $M^IAl(SO_4)_2.12H_2O$. Aceşti sulfaţi sînt utilizaţi ca mordanţi în vopsitorie,la limpezirea apelor, la fabricarea hîrtiei, în medicină.

Sulfatul de taliu, $Tl_2(SO_4)_3.4H_2O$ se foloseşte ca otravă pentru diferiţi dăunători din agricultură.

Azotaţii. acetaţii , $M(NO_3)_3$ şi $M(CH_3COO)_3$ sînt de,asemenea, săruri solubile, uşor hidrolizabile.

Compuşi organo-metalici. Cei mai importanţi sînt compuşii de alchil-aluminiu care se obţin prin reacţia aluminiului cu un compus organo-mercuric :

$$2\ Al + 3\ R_2Hg = 2\ R_3Al + 3\ Hg$$

Trietil-aluminiu, sub forma dimeră, $/Al(C_2H_5)_3/_2$, cu proprietatea de acid Lewis,este folosit împreună cu o serie de halogenuri ale metalelor tranziţionale, drept catalizatori pentru polimerizarea etenei, propenei precum şi ca agenţi de alchilare în chimia organică

Combinaţii complexe. Metalele din grupa a III-A formează o serie de combinaţii complexe cu liganzi ca : X^-,OH^-,baze organice substituite (oxina), β-dicetone (acac) etc. De exemplu : $/MX_4/^-$, $/MX_6/^{3-}$, $/M(OH)_4/^-$, sau chelaţi ca : tris-oxinatul de aluminiu,

$[Al(ox)_3]^0$, tris- acetil-acetonat de Al(III), $[Al(acac)_3]^0$. Formarea complecşilor chelaţi prezintă importanţă în chimia analitică servind la identificarea şi dozarea metalelor respective.

Complecşii cu n.c.=4 prezintă simetrie tetraedrică (sp^3) iar cei cu n.c.=6 sînt octaedrici (sp^3d^2).

7.3.Metale din grupa a IV-A (Ge, Sn, Pb)

7.3.1.Caractere generale

Metalele din grupa a IV-A sînt :Germaniul (Ge), staniul (Sn) şi plumbul (Pb). In structura electronică a atomilor lor,cei 4 electroni de valenţă sînt dispuşi astfel :2 electroni cu spini antiparaleli în orbitalul 2 şi 2 electroni cu spinii paraleli în orbitalii p.Principalele proprietăţi ale acestor metale sînt prezentate în tab.7.2.

Tab.7.2.Principalele proprietăţi ale metalelor din grupa a IV-A

Simbol	Z	Structură electronică	Stări de oxid.	X	I_{II} (eV)	$\mathcal{E}^o_{M^{2+}/M}$ (V)	$r_{M^{4+}}$ (Å)	densitate	P.t. (^oC)
Ge	32	/Ar/$3d^{10}4s^24p^2$	+II,+IV	1,8	15,9	-	0,53	5,3	958
Sn	50	/Kr/$4d^{10}5s^25p^2$	+II,+IV	1,8	14,6	-0,13	0,71	5,7	231
Pb	82	/Xe/$4f^{14}5d^{10}6s^26p^2$	+II,+IV	1,9	15,0	-0,12	0,84	11,3	327

Ca şi primele două elemente din grupa a IV-A, carbonul şi siliciul,aceste metale prezintă starea de oxidare maximă +IV,a cărei stabilitate scade odată cu creşterea numărului atomic Z.Dacă la Ge şi Sn combinaţiile cele mai stabile sînt cele cu M(IV), plumbul formează compuşii cei mai stabili în starea de oxidare +II.

Tendinţa elementelor din grupa a IV-A de o forma legături covalente scade de la carbon la plumb.Datorită volumelor atomice mult mai mari decît ale C şi Si, cele trei metale nu mai formează legături π :compuşii lor manifestă caracter parţial covalent,care scade de la Ge la Pb (germaniul formează compuşii cu covalenţa cea mai pronunţată).

Prin pierderea electronilor de valenţă,atomii acestor metale se transformă în ioni pozitivi, M^{2+} şi M^{4+}.Ionii de Sn(IV) şi Pb(IV) apar numai în compuşi în stare solidă. Mult mai uşor se formează ionii divalenţi M^{2+} datorită unor valori mai mici a potenţialului de ionizare,I_{II}.

Dacă compuşii cu Sn(IV) şi Pb(II) se bucură de o stabilitate ridicată, compuşii cu Sn(II) manifestă caracter puternic reducă-

-tor iar cei cu Pb(IV) - caracter oxidant.

Metalele din grupa a IV-A formează de asemenea o serie de combinaţii complexe. Numărul de coordinare al Ge faţă de O_2 şi X_2 este 4 iar la Sn şi Pb acesta poate atinge valoarea maximă 6 : $Ge(OH)_4$, $[Sn(OH)_6]^{2-}$, $[SnCl_6]^{2-}$, $[Pb(OH)_6]^{2-}$.

Creşterea masei atomice şi a numărului atomic este însoţită de creşterea densităţii şi a dimensiunilor atomilor şi ionilor respectivi dar şi de o descreştere a punctelor de topire şi de fierbere ale acestora. Aceşti factori dovedesc că tăria legăturilor în metale, în stare solidă, descreşte cu creşterea dimensiunilor atomilor.

In ceea ce priveşte compuşii lor, gradul de covalenţă al legăturilor chimice creşte cu creşterea stării de oxidare. In acelaşi sens, scade şi caracterul bazic al compuşilor. In general, compuşii staniului (oxizi, hidroxizi) prezintă caracter amfoter, în timp ce la Pb predomină caracterul bazic.

Combinaţiile lor cu hidrogenul, MH_4, cu caracter covalent pronunţat, sînt mult mai nestabile decît cele ale C şi Si datorită energiei de legătură M - H mult mai scăzute.

Spre deosebire de C şi Si, aceste metale nu formează oxoacizi stabili; în cazul germaniului (H_2GeO_3) şi parţial la staniu (H_2SnO_3) astfel de compuşi apar totuşi în starea de oxidare maximă, +IV.

Metalele din grupa a IV-A formează compuşi metal-organici ce conţin legături covalente M - C cît şi catene -M-M-. Tendinţa atomilor de Sn şi Pb de încatenare este, însă, mult mai redusă decît la C şi Si.

7.3.2. Stare naturală. Obţinere. Proprietăţi

Germaniul, Sn şi Pb se găsesc în natură în special sub forme de compuşi. Germaniul este un element rar, de obicei însoţind elemente ca substituent izomorf în diferite minerale (blendă, casiteritâ). Cel mai important minereu de Ge este germanitul : $Cu_2S.FeS.GeS_2$. Staniul se găseşte sub formă de : SnO_2 (casiterit) şi SnS. Plumbul formează numeroase minerale naturale, dintre care se amintesc : PbS -galena ; $PbSO_4$ -anglezitul ; $PbCO_3$-ceruzite ; $PbCrO_4$. In ţara noastră se găsesc minereuri de Ge la Baia de Arieş şi de Sn şi Pb la Baia Mare, Baia Sprie şi Zlatna.

Obţinere. Prepararea Ge, Sn şi Pb, în stare metalică, se realizează mai ales prin reducerea oxizilor cu C sau H_2. Astfel, GeO_2 se reduce în atmosferă de hidrogen iar SnO_2 este redus uşor de metale mai active (Zn, Al).

Astfel ,pentru obținerea staniului, casiteritul (SnO_2) se supune în prealabil unei îmbogățiri și apoi concentratul se încălzește în cuptor cu cărbune și un fondant :

$$SnO_2 + C = Sn + CO_2$$

Prelucrarea sulfurii de staniu implică o prăjire oxidativă urmată de reducerea SnO_2 cu C :

$$SnS + 2O_2 = SnO_2 + SO_2 \; ; \; SnO_2 + C = Sn + CO_2$$

Plumbul se extrage de obicei din galenă și din ceruzit. Prelucrarea acestor minereuri implică fie o prăjire oxidativă (PbS)fie o calcinare ($PbCO_3$) :

$$PbS + 3/2\ O_2 \xrightarrow{600^oC} PbO + SO_2 ; \; PbCO_3 = PbO + CO_2$$

Oxidul de plumb este apoi redus în furnal la 1400-1500°C, cu cocs și cu CO obținut prin arderea carbonului :

$$2PbO + C = 2Pb + CO_2 ; \; C + 1/2O_2 = CO ; \; PbO + CO = Pb + CO_2$$

Atît staniul cît și plumbul obținut pe cale chimică se rafinează pe cale electrolitică.

Proprietăți fizice . Germaniul, Sn și Pb sînt metale alb argintii cu excepția formei α-Sn cenușie. Staniul prezintă trei forme alotropice :

$$\alpha\text{-Sn} \underset{}{\overset{13,2^oC}{\rightleftharpoons}} \beta\text{-Sn} \overset{161^oC}{\rightleftharpoons} \gamma\text{-Sn} \overset{232^oC}{\rightleftharpoons} \text{Sn topit}$$

Deși transformarea β-Sn în α-Sn se face încet, odată începută ea progresează rapid în toată masa metalului care se pulverizează. Fenomenul are acțiune negativă asupra conservării obiectelor din staniu și poartă numele de ciuma staniului. Bastonașele de Sn alb prin îndoire produc un zgomot "strigătul staniului" datorită ruperii cristalelor metalului.

Metalele din grupa a IV-A au densități mari, sînt moi , dar maleabile, cu excepția germaniului care este relativ dur și casant. Staniul și plumbul se topesc la temperaturi scăzute, germaniul este mai greu fuzibil. Sînt metale diamagnetice ; germaniul are proprietăți semiconductoare. Formează ușor aliaje, ca de exemplu aliajul de lipit (20%Sn-80%Pb), aliaj de tipografie (Pb-Sb), bronzuri (Cu-Sn). Plumbul are proprietatea de a absoarbe (atenua) razele X δ, fapt pentru care este utilizat la confecționarea ecranelor de protecție contra radiațiilor. Plumbul și compușii lui sînt toxici. Intoxicațiile cu plumb (saturnism) se recunosc după paloarea feței, dureri musculare, căderea dinților, paralizii. Astăzi saturnismul nu mai constituie o boală profesională datorită măsurilor de protec

ţie luate împotriva intoxicaţiilor cu plumb.

Proprietăţi chimice. Metalele din grupa a IV-A sînt mai puţin reactive decît cele din grupa a III-A şi din blocul s. In seria tensiunilor, Ge se găseşte după hidrogen, între Cu şi Ag, iar Sn şi Pb (cu potenţiale slab negative) - înaintea hidrogenului. In consecinţă, şi caracterul lor reducător este mai slab.

In condiţii normale, metalele sînt stabile faţă de aer şi umiditate. Prin încălzire în aer la peste 700°C se transformă în oxizi : GeO_2, SnO_2, PbO. Plumbul, sub acţiunea aerului umed şi a CO_2 se acoperă cu un strat de carbonat bazic de plumb $2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$. Cu halogenii, formează halogenurile corespunzătoare : GeI_4, SnI_4, PbI_2, iar cu sulful dau sulfuri de tipurile : GeS_2, SnS, SnS_2 şi PbS. Staniul şi plumbul nu se combină direct cu C, N_2, P şi As.

Cu apa nu reacţionează decît la temperaturi ridicate după schema : $M + 2\ H_2O + MO_2 + 2\ H_2$

iar plumbul, numai în prezenţa oxigenului : $Pb + H_2O + 1/2 O_2 = Pb(OH)_2$.

Germaniul nu reacţionează cu acizii diluaţi de tipul HX sau H_2SO_4. Cu acidul azotic concentrat, Ge şi Sn formează acid germanic (H_2GeO_3) respectiv acid stanic, H_2SnO_3 ($xSnO_2 \cdot yH_2O$):

$$M + 4\ HNO_3 = H_2MO_3 + 4\ NO_2 + H_2O$$

Cu HNO_3 diluat, staniul formează $Sn(NO_3)_2$:

$$3\ Sn + 4\ HNO_3 = 3\ SnO_2 + 4\ NO + 2\ H_2O \quad \text{şi}$$

$$3\ Sn + 8\ HNO_3 = 3\ Sn(NO_3)_2 + 2NO + 4\ H_2O$$

Plumbul reacţionează cu HNO_3, oricare ar fi concentraţia lui, formînd $Pb(NO_3)_2$. In reacţie cu HCl conc., staniul şi plumbul dau halogenuri simple şi complexe :

$$M + 2\ HCl = MCl_2 + H_2 \ ; \ MCl_2 + 2\ HCl = H_2[MCl_4]$$

Plumbul se pasivează în prezenţa acidului sulfuric concentrat, datorită formării unui strat protector de $PbSO_4$ greu solubil.

Prin încălzire cu soluţii apoase de hidroxizi alcalini, metalele se dizolvă cu formare de hidroxo-complecşi şi degajare de hidrogen : $M + 2\ KOH + 2H_2O = K_2[M(OH)_4] + H_2$

Din acest punct de vedere, staniul se remarcă printr-un amfoterism marcant.

7.3.3. Combinațiile metalelor din grupa a IV-A

7.3.3.1. Combinații cu M(II)

Starea de oxidare +II este caracteristică plumbului care dă o serie de compuși ca :PbO, PbX_2, $Pb(OH)_2$, săruri de Pb(II), combinații complexe ; în cazul staniului, compușii divalenți sînt nestabili (caracter reducător).

Oxizi MO .Oxizii de Ge și Sn se obțin indirect,prin precipitarea sărurilor de M^{2+} ,sub formă de hidroxid, urmată de calcinarea acestuia :

$$M^{2+} + 2\ HO^- = M(OH)_2 \ ; \ M(OH)_2 = MO + H_2O$$

Oxidul de staniu poate fi obținut și prin calcinarea unei sări de Sn(II) în atmosferă de CO_2.Cel de plumb se obține prin încălzirea metalului în oxigen (PbO roșu). Sînt pulberi cristaline colorate, GeO și SnO -negre iar PbO - prezintă două modificații : una galbenă (masicot) și alta roșie (litargă). Oxizii MO prezintă caracter amfoter ,cu precizarea că bazicitatea crește de la Ge la Pb :

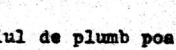
$$MO + 2\ HX = MX_2 + H_2O \ ;$$

$$MO + 2NaOH + H_2O = Na_2[M(OH)_4]$$

Prin încălzire în aer, PbO trece în miniu de plumb, Pb_3O_4:

$$3\ PbO + 1/2\ O_2 \xrightarrow{500^oC} Pb_3O_4$$

Miniul de plumb poate fi considerat drept un ortoplumbat (IV) de plumb(II)- o sare a acidului ipotetic, acid ortoplumbic, H_4PbO_4 :



O dovadă a acestei structuri o constituie faptul că la dizolvarea Pb_3O_4 în HNO_3 se obține ,alături de $Pb(NO_3)_2$, și PbO_2 :

$$Pb_3O_4 + 4\ HNO_3 = 2\ Pb(NO_3)_2 + PbO_2 + 2\ H_2O$$

Oxidul de plumb este folosit la fabricarea sticlelor speciale de plumb (cristal, flint) ,a unor glazuri, vopsele etc. Miniul de plumb este utilizat în pictură și în industria vopselelor de ulei (pentru protecția obiectelor metalice).

Hidroxizii. $M(OH)_2$,precipitate gelatinoase, albe (cu excepția celui de Sn -roșu), se obțin prin tratarea unei sări solubile de M^{2+} cu un hidroxid alcalin .Au proprietăți amfotere,dizolvîndu-se atît în acizi cît și în baze (cu formare de hidroxo-complecși).

Halogenuri.MX_2 .Se obțin prin sinteză din elemente (PbX_2) sau prin dizolvarea metalului, oxidului ,hidroxidului sau a unei sări greu solubile în hidracidul corespunzător:

$Pb(OH)_2 + 2\,HCl = PbCl_2 + 2H_2O$; $Sn + 2\,HCl = SnCl_2 + H_2$

Cea mai importantă sare este $SnCl_2 \cdot 2H_2O$, o substanţă cristalină, solubilă în apă, cu hidroliză acidă. Este utilizată ca reducător. Astfel, ea reduce $KMnO_4$ la sarea de Mn(II), dicromatul de potasiu la Cr(III), sărurile de Bi(III) la Fe(II) etc :

$$3SnCl_2 + K_2Cr_2O_7 + 14HCl = 3SnCl_4 + 2CrCl_3 + 2KCl + 7H_2O \;;$$

$$SnCl_2 + 4\,NaOH = Na_2[Sn(OH)_4] + 2\,NaCl \;;$$

$$3\,Na_2[Sn(OH)_4] + 2\,Bi(NO_3)_3 + 6NaOH = 2\,Bi + 3Na_2[Sn(OH)_6] + 6\,NaNO_3$$

In prezenţa unui exces de HX, formează combinaţii complexe de tipul : $[SnCl_3]^-$, $[SnCl_4]^{2-}$, $[PbCl_4]^{2-}$.

Dintre halogenurile de plumb, clorura este greu solubilă în apă la rece, dar solubilă la cald, bromura şi iodura (galbenă-roşie) sînt insolubile în apă.

Sulfuri. Se obţin prin sinteză din elemente sau prin precipitarea dintr-o sare solubilă cu H_2S. Sulfura de staniu, SnS, de culoare galbenă, se dizolvă în polisulfuri alcaline cu formare de tiostaniţi. Sulfura de plumb, PbS (galena), insolubilă în apă şi polisulfuri alcaline, există şi în natură, dar se poate obţine şi în laborator prin precipitarea unei sări de Pb^{2+} cu H_2S. Cristalele de PbS se folosesc în radiofonie ca detectoare de contact.

Săruri ale acizilor oxigenaţi. Mai importante şi stabile sînt cele ale plumbului. Sulfatul de plumb, $PbSO_4$, insolubil, se obţine prin tratarea unei sări de Pb^{2+} cu ioni SO_4^{2-}. Este utilizat drept pigment alb. Acetatul de plumb, $Pb(CH_3COO)_2$, solubil, cristalizează ca trihidrat ; este folosit în imprimerie şi vopsitorie şi în medicină (apa lui Burow). Carbonatul de plumb, $PbCO_3$, întîlnit şi în natură (ceruzit) se obţine prin barbotarea de CO_2 printr-o soluţie de acetat de plumb bazic :

$$Pb(CH_3COO)(OH) + CO_2 = PbCO_3 + CH_3COOH$$

Este greu solubil; prin încălzire trece în carbonaţi bazici şi, în final, la PbO.

7.3.3.2. Combinaţii cu M(IV)

Hidruri. Aceşti compuşi au o stabilitate mult mai redusă decît cei ai C şi Si. Stabilitatea scade în seria : GeH_4 (germana) > SnH_4 (stanana) > PbH_4 (plumbana).

Oxizi, MO_2. Oxizii se obţin prin sinteză directă sau prin dizolvarea metalelor în acid azotic (GeO_2 şi SnO_2) :

$$3\,Sn + 4\,HNO_3 = 3\,SnO_2 + 4\,NO + 2\,H_2O$$

Dioxidul de plumb se poate obține prin oxidarea unei sări solubile de Pb(II) în mediu alcalin sau neutru :

$$Pb^{2+} + Cl_2 + 2\,H_2O = PbO_2 + 2\,Cl^- + 4\,H^+$$

$$Pb^{2+} + OCl^- + 2\,OH^- = PbO_2 + Cl^- + H_2O$$

Dioxizii sînt pulberi cristaline albe (GeO_2, SnO_2) sau colorate (PbO_2- brun -roșcat), insolubile în apă.Din punct de vedere acido-bazic, prezintă caracter amfoter, cu predominanța celui acid:

$$SnO_2 + 4\,HCl = SnCl_4 + 2H_2O \;;\; SnO_2 + 2NaOH + 2H_2O = Na_2[Sn(OH)_6]$$

Din punct de vedere redox, SnO_2 este relativ stabil, dar PbO_2 manifestă caracter puternic oxidant :

$$5PbO_2 + 2\,MnSO_4 + 6HNO_3 = 2HMnO_4 + 2PbSO_4 + 3Pb(NO_3)_2 + 2\,H_2O$$

Prin încălzire, PbO_2 trece în miniu de plumb : $3PbO_2 \longrightarrow Pb_3O_4 + O_2$.

Halogenuri, MX_4. Halogenurile se obțin prin sinteză directă (Ge, Sn) sau ca intermediari (nestabili) în procesul de dizolvare a PbO_2 în HX :

$$PbO_2 + 4HX = PbX_4 + 2H_2O \;;\; PbX_4 \longrightarrow PbX_2 + X_2 .$$

Sînt compuși cu un grad de covalență mai ridicat decît în MX_2. Exceptînd SnF_4 și PbF_4, celelalte halogenuri prezintă rețele moleculare (sînt lichide volatile). Stuctura moleculelor este tetraedrică (sp^3).In soluție apoasă, hidrolizează :

$$SnCl_4 + 2\,H_2O \rightleftarrows [SnCl_4(H_2O)_2] \;;$$

$$[SnCl_4(H_2O)_2] + 4\,H_2O \rightleftarrows H_2[Sn(OH)_6] + 4\,HCl$$

sau $SnCl_4 + 2\,H_2O \rightleftarrows SnO_2 + 4\,HCl$

De asemenea, datorită nesaturării coordinației, speciile MX_4 (acizi Lewis) formează combinații complexe de tipul $[MX_6]^{2-}$ de structură octaedrică (sp^3d^2) :

$$MX_4 + 2\,KX = K_2[MX_6]$$

Tetraclorura de staniu, formează cu HCl acidul hexaclorostanic $H_2[SnCl_6]$, al cărei sare de amoniu este utilizată ca mordant și pigment în imprimeria textilă (sarea Pink - roz).

Sulfuri, MS_2. Numai Ge și Sn dau astfel de sulfuri. Astfel,GeS_2 de culoare albă, se obține prin tratarea unei sări de Ge(IV) cu H_2S în mediu puternic acid, iar SnS_2, galbenă, se obține prin încălzirea unui amestec de amalgam de staniu cu sulf,în prezența clorurii de amoniu. Ambele sulfuri se dizolvă în sulfuri alcaline cu formare de tiosăruri :

$MS_2 + S^{2-} = [MS_3]^{2-}$. Prin acidularea soluţiilor de tiostanat reprecipită sulfura respectivă. Sulfura de staniu este utilizată ca "bronz de staniu" sau "aurum mozaicum" pentru acoperirea suprafeţelor unor obiecte metalice.

Hidroxizi, $M(OH)_4$. Aceştia apar mai curînd sub forma oxizilor hidrataţi, la tratarea unor săruri de M(IV) cu hidroxizi alcalini : $MX_4 + 4\ HO^- = M(OH)_4 + 4\ X^-$ → $xMO_2 \cdot yH_2O$

Cum oxizii hidrataţi prezintă caracter amfoter, prin dizolvarea lor în hidroxizi alcalini, rezultă săruri corespunzătoare oxoacizilor : $M_2^I GeO_3$ (germanaţi), $M_2^I[Sn(OH)_6]$ şi $M_2^I[Pb(OH)_6]$. De reţinut că bazicitatea oxizilor hidrataţi este mult mai redusă decît cea a hidroxizilor de forma $M(OH)_2$.

Dacă o sare de Sn(IV) se tratează cu o soluţie de hidroxid alcalin, se formează un gel alb, cu caracter slab acid. Prin uscare în aer, pierde 2 molecule de apă şi setransformă în $Sn(OH)_4$ sau $SnO_2 \cdot 2H_2O$ - acid orto-stanic (α-stanic). Prin uscare pe acid sulfuric, acesta trece la 100°C în $(H_2SnO_3)_n$ - acid meta-stanic (acid β-stanic) polimer. Acidul α-stanic este mult mai reactiv decît forma β, insolubilă în HCl.

Combinaţii complexe. Combinaţiile simple cu M(II) şi M(IV), cu proprietăţi de acizi Lewis, formează o serie de combinaţii complexe cu n.c.=4 (pentru M(II)) respectiv n.c.=6 (pentru M(IV). Astfel, se cunosc acido-complecşi : $[MX_4]^{2-}$, $[MX_6]^{2-}$, hidroxo-complecşi, $[M(OH)_4]^{2-}$, $[M(OH)_6]^{2-}$, chelaţi cu diferiţi liganzi, cum ar fi : $[M(acac)_2Cl_2]^0$, $[M(dip)_2]^{2+}$ etc.

Combinaţiile complexe cu n.c.=4 prezintă simetrie tetraedrică (sp^3) iar cele cu n.c.=6 au structură octaedrică (sp^3d^2)

8. METALE DIN BLOCUL d

8.1. Generalităţi

In sistemul periodic, elementele metalice care se găsesc în grupele secundare III-B, IV-B, V-B, VI-B, VII-B, VIII-B, I-B şi II-B formează blocurile "d" şi "f" şi poartă denumirea generală de elemente tranziţionale. Sub denumirea de elemente trantiţionale sînt cuprinse toate elementele chimice cu caracter metalic, care din punct de vedere al structurii electronice se caracterizează prin prezenţa în atomii sau ionii lor a nivelelor d sau f parţial ocupate.

In funcţie de configuraţia lor electronică, metalele tranziţionale se împart în metale tranziţionale de tip d (blocul d) şi metale de tranziţie internă (blocul f), după cum electronii lor distinctivi ocupă orbitale atomice de tip d sau f.

Metalele tranziţionale de tip d au configuraţia generală: $(n-1)d^{x}ns^{2}$ sau $(n-1)d^{x+1}ns^{1}$ sau încă $(n-1)d^{x+2}ns^{0}$, unde x+2 este egal cu numărul grupei. Ele sînt dispuse în patru serii de cîte 10 elemente, în perioadele 4,5,6 şi 7 (ultima serie este incompletă). La elementele primei serii, $_{21}Sc - _{30}Zn$, din perioada a 4-a, se completează cu electroni orbitalele 3d şi la cea de a doua serie, din perioada a 5-a, se completează cu electroni orbitalele 4d ($_{39}Y - _{48}Cd$) iar la cea de atreia serie, din perioada a 6-a ($_{57}La - _{80}Hg$) se completează orbitalele 5d. Din cea de a patra serie, din perioada a 7-a nu se cunosc decît trei termeni, cu orbitalul 6d în curs de ocupare: $_{89}Ac - _{104}Ku - _{105}Hn$.

In tabelul 8.1. se prezintă configuraţia electronică şi stările de oxidare ale metalelor tranziţionale de tip d. Din examinarea acestor date, se constată existenţa unor abateri de la structura electronică ideală, $(n-1)d^{1-10}ns^{2}$. La elementele din prima serie de tranziţie, asemenea abateri se observă la crom şi la cupru: Cr: /Ar/$3d^{5}4s^{1}$ şi Cu: /Ar/$3d^{10}4s^{1}$. La elementele din cea de a doua serie, se constată o tendinţă mult mai pronunţată pentru completarea substratului 4d pe seama electronilor 5s. In această serie, numai primele elemente, Y şi Zr, conţin orbitalul 5s complet ocupat. Pentru elementele celei de a treia serii, ocuparea cu electroni a nivelului 5d este mai regulată decît pentru celelalte serii, singurele abateri fiind constatate la Pt şi Au.

Caracteristica principală a metalelor tranziţionale este capacitatea lor de a funcţiona în stări de oxidare multiple, consecinţă a posibilităţii atomilor lor de a participa cu un număr variabil de electroni la stabilirea legăturilor chimice. Starea de oxidare maximă este, în general, egală cu numărul grupei. Se constată că ea creşte regulat în fiecare serie de la +III(III-B) la +VII (VII-B), pentru elementele primei serii, respectiv +VIII (Ru, Os din grupa VIII-B), pentru cea de a doua serie, după care aceasta scade la +II (II-B).

In cadrul unei grupe secundare, stabilitatea stării maxime de oxidare creşte odată cu creşterea numărului atomic al elementului. De exemplu, cromul formează compuşii cei mai stabili în starea de oxidare +III, în timp ce Mo şi W formează compuşi stabili în

Tab.8.1.Configuraţia electronică şi stările de oxidare ale elementelor din blocul d

Simbol	Structură electronică	Stări de oxidare	Simbol	Structură electronică	Stări de oxidare	Simbol	Structură electronică	Stări de oxidare
$_{21}Sc$	/Ar/$3d^1 4s^2$	+III	$_{39}Y$	/Kr/$4d^1 5s^2$	+III	$_{57}La$	/Xe/$5d^1 6s^2$	+III
$_{22}Ti$	/Ar/$3d^2 4s^2$	+II,+III,+IV	$_{40}Zr$	/Kr/$4d^2 5s^2$	+II,+III,+IV	$_{72}Hf$	/Xe/$4f^{14} 5d^2 6s^2$	+II,+III,+IV
$_{23}V$	/Ar/$3d^3 4s^2$	+II+III+IV+V	$_{41}Nb$	/Kr/$4d^4 5s^1$	+II+III+IV+V	$_{73}Ta$	/Xe/$4f^{14} 5d^3 6s^2$	+II+III+IV+V
$_{24}Cr$	/Ar/$3d^5 4s^1$	+II+III+IV+V+VI	$_{42}Mo$	/Kr/$4d^5 5s^1$	+II+III+IV+V+VI	$_{74}W$	/Xe/$4f^{14} 5d^4 6s^2$	+II?+III+IV+WVI
$_{25}Mn$	/Ar/$3d^5 4s^2$	+II+III+IV+VI+VII	$_{43}Tc$	/Kr/$4d^6 5s^1$	+II+III+IV+VI+VII	$_{75}Re$	/Xe/$4f^{14} 5d^5 6s^2$	+II+III+IV+VI+VII
$_{26}Fe$	/Ar/$3d^6 4s^2$	+II,+III,+VI	$_{44}Ru$	/Kr/$4d^7 5s^1$	+II,+III,+IV,+V +VI,+VII,+VIII	$_{76}Os$	/Xe/$4f^{14} 5d^6 6s^2$	+II,+III,+IV,+V +VI,+VII,+VIII
$_{27}Co$	/Ar/$3d^7 4s^2$	+II,+III	$_{45}Rh$	/Kr/$4d^8 5s^1$	+II,+III,+IV	$_{77}Ir$	/Xe/$4f^{14} 5d^7 6s^2$	+II+III+IV,+VI
$_{28}Ni$	/Ar/$3d^8 4s^2$	+II,+III	$_{46}Pd$	/Kr/$4d^{10} 5s^0$	+II,+IV	$_{78}Pt$	/Xe/$4f^{14} 5d^9 6s^1$	+II,+III,+IV
$_{29}Cu$	/Ar/$3d^{10} 4s^1$	+I,+II,+III	$_{47}Ag$	/Kr/$4d^{10} 5s^1$	+I,+II,+III	$_{79}Au$	/Xe/$4f^{14} 5d^{10} 6s^1$	+II,+III,+IV
$_{30}Zn$	/Ar/$3d^{10} 4s^2$	+II	$_{48}Cd$	/Kr/$4d^{10} 5s^2$	+II	$_{80}Hg$	/Xe/$4f^{14} 5d^{10} 6s^2$	+I,+II

Observaţii :Combinaţiile cele mai stabile ale metalelor tranziţionale corespund următoarelor stări de oxidare: Sc(III),Ti(IV),V(V),Cr(III),Mn(II,IV),Fe(III),Co(II),Ni(II),Cu(II),Zn(II), Y(III),Zr(IV),Nb(V),Mo(VI),Tc(VII),Ru(VI,VIII),Rh(IV),Pd(II),Ag(I),Cd(II),La(III), Hf(IV),Ta(V),W(VI),Re(VII),Os(VI,VIII),Ir(III,IV),Pt(II),Au(III),Hg(II).

starea de oxidare +VI. Starea înaltă de oxidare (maximă) se realizează, în special, în compuşii lor cu elemente puternic electronegative. De exemplu, Ru(VIII) şi Os(VIII) se întîlnesc în compuşii cu F_2 şi O_2 : RuF_8, OsO_4, RuO_4. Metalele tranziţionale din grupa a I-B sînt singurele care formează compuşi în stări de oxidare superioare numărului grupei: +II şi +III.

Stările joase de oxidare generează compuşi cu caracter ionic (şi deci cu proprietăţi bazice) iar cei în stările de oxidare superioare generează compuşi cu caracter covalent (cu proprietăţi acide).

Potenţialul de ionizare al atomilor creşte, în general, cu numărul atomic de-a lungul unei serii de elemente tranziţionale; în cadrul celei de atreia serii, potenţialele de ionizare prezintă diferenţe mari datorită modificărilor produse de nivelul 4f.

După valorile susceptibilităţii magnetice, metalele tranziţionale se împart în : feromagnetice (Fe, Co, Ni), paramagnetice (majoritatea) şi diamagnetice (Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, Zr). Absenţa unei contribuţii orbitale importante, explică faptul că valoarea momentului magnetic poate fi corelată direct cu numărul electronilor necuplaţi. De asemenea, există o corelaţie strînsă şi între culoarea ionilor şi compuşilor lor şi numărul electronilor d prezenţi în structura electronică. Astfel, ionii care nu conţin nici un electron d (Sc^{3+}, Ti^{4+} etc) cît şi ionii cu nivelul d complet ocupat (Cu^{2+}, Zn^{2+}) sînt incolori. Ionii cu subnivelul d parţial ocupat formează, însă, combinaţii caracteristic colorate.

In general, metalele tranziţionale se remarcă prin conductibilităţi termice şi electrice ridicate. Dintre ele, Au, Cu, Ag, Ni, prezintă valorile cele mai mari.

Prezenţa orbitalelor d, interioare, în curs de ocupare, are consecinţe asupra proprietăţilor fizice ale acestor metale. Astfel, volumele atomice mici se corelează cu structuri cristaline deosebit de compacte. Corespunzător acestor structuri, metalele se vor caracteriza prin densităţi, durităţi, puncte de topire şi de fierbere mult mai ridicate. In adevăr, metalele cele mai dure (Cr, Re) fac parte din blocul d, deşi printre ele sînt şi metale cu duritate mică (Cu, Ag, Au, Zn, Cd). Cu unele excepţii, ele sînt metale grele, cu densitatea mai mare decît 5 ; osmiul are $\rho = 22,6$, fiind metalul cel mai dens. Punctele de topire şi de fierbere, în general ridicate, variază între limite largi : p.t.(W) = 3410°C ; p.f.(W) = 5930°C) ; p.t.(Hg) = -39°C.

Cu unele excepţii, metalele tranziţionale sînt mai puţin reactive. Ele se caracterizează prin electronegativităţi mai mari ce variază între 1,2 şi 2. Valorile potenţialelor standard de electrod sînt cuprinse, de asemenea, într-un domeniu larg. Astfel, lantanul cu $\mathcal{E}^{o}$ = -2,5 V este plasat, în seria tensiunilor, imediat după calciu; alte metale cum sînt Zn, Mn, Cr, Fe, Co, Ni etc., cu valori negative, se găsesc în stînga hidrogenului, fiind metale suficient de active. Există însă printre ele şi o serie de metale mai puţin active, cu potenţiale de reducere pozitive (Cu, Hg, Ag, Au, Pt) ce sînt plasate după hidrogen în seria tensiunilor. Aşadar, caracterul reducător al metalelor tranziţionale este, în general, mai scăzut de cît al celor din grupele reprezentative.

Combinaţiile chimice ale metalelor tranziţionale prezintă legături cu un grad avansat de covalenţă. Proprietatea ionilor lor de a funcţiona ca acizi Lewis este corelată cu acţiunea polarizantă mult mai mare a acestora, care creşte, în general, cu creşterea raportului sarcină/rază. De aceea, în stări de oxidare inferioare, metalele tranziţionale formează combinaţii cu caracter predominant ionic, în timp ce în stări de oxidare superioare, legăturile chimice sînt predominant covalente.

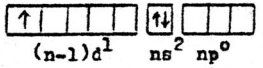
Chimia metalelor tranziţionale este dominată de capacitatea ionilor lor de a funcţiona ca acizi Lewis (acceptori de electroni) în reacţie cu bazele Lewis (donori de electroni) şi de a forma combinaţii cimplexe. Din acest punct de vedere, ionii metalelor tranziţionale constituie generatorii tipici de combinaţii complexe.

8.2. Metale din grupa a III-B (Sc, Y, La, Ac)

Grupa a III-B conţine următoarele elemente metalice: Scandiu (Sc), Ytriu (Y), Lantan (La) şi Actiniu (Ac)- element radioactiv.

8.2.1. Caractere generale

In structura electronică periferică a atomilor metalelor din grupa a III-B se găsesc 3 electroni de valenţă repartizaţi astfel:



$(n-1)d^1$ ns^2 np^o

Principalele proprietăţi ale acestor metale sînt redate în tab. 8.2. In grupa a III-B se mai găsesc şi cele două serii de elemente de tranziţie internă, lantanide (Z=58-71) şi actinide (Z=90-103), care se aseamănă în proprietăţi cu lantanul, respectiv actiniul; acestea vor fi tratate separat.

Tab.8.2.Principalele proprietăţi ale metalelor din grupa a III-B

Proprietate	Sc	Y	La	Ac
Număr atomic	21	39	57	89
Masă atomică	44,85	88,9	138,9	/227/
Structură electronică	/Ar/$3d^1 4s^2$	/Kr/$4d^1 5s^2$	/Xe/$4f^0 5d^1 6s^2$..$6d^1 7s^2$	
Electronegativitate	1,36	1,22	1,10	1,0
Potenţial de ionizare, I_{III}(eV)	24,80	20,0	18,8	
Stare de oxidare	+III	+III	+III	+III
Potenţial standard de reducere, $\varepsilon^0_{M^{3+}/M}$	-1,68	-2,37	-2,52	-
Rază atomică, Å,	1,65	1,77	1,86	-
[illegible] $r_{M^{3+}}$ (Å)	0,83	0,97	1,04	1,11
Volum atomic(cm^3/at.g)	14,74	19,89	22,45	-
Densitate (g/cm^3)	3,0	4,47	6,17	10,1
Punct de topire (°C)	1539	1500	920	1050
Punct de fierbere (°C)	2730	2927	3470	3300
Proprietăţi magnetice	←	slab paramagnetice		→

Cu cele patru elemente din grupa a III-B se începe fiecare din cele patru serii de elemente de tranziţie.

Prin pierderea celor trei electroni de valenţă, atomii lor se transformă în ioni de tipul M^{3+}, asemănători ionilor metalelor alcalino-pământoase ; starea de oxidare +III este singura stare stabilă a elementelor.

Metalele din grupa a III-B formează de regulă, combinaţii ionice. După valoarea potenţialelor standard de electrod, ele fac parte din metalele active ; de exemplu, lantanul cu ε^0= -2,52 V se plasează imediat după calciu în seria tensiunilor. Ionii acestor metale formează cu uşurinţă combinaţii complexe în care numărul de coordinaţie creşte de la 6(Sc) la 8 şi chiar 9 (Y,La).

Caracterul metalic se accentuează odată cu creşterea numărului atomic. Prin proprietăţile chimice, scandiul se aseamănă mai mult cu aluminiu, fiind amfoter slab ;lantanul dă, în schimb,compuşi cu caracter puternic bazic.

8.2.2.Stare naturală.Obtinere.Proprietăţi

Scandiul ,Y şi La se găsesc în natură în cantităţi mici (elemente dispersе) numai sub formă de compuşi. Ele formează o serie de zăcăminte în scoarţa terestră în care se găsesc frecvent sub formă de silicaţi, împreună şi în amestec cu lantanidele.

Dintre mineralele naturale, cele mai importante sînt :$Sc_2Si_2O_7$ (thorveitita),Norvegia), YPO_4 (xenotimul) şi $(La,Ca,Th,Ca...)PO_4$ (monazita).

Obţinerea metalelor în stare pură este destul de dificilă.In stare metalică se obţin prin disocierea termică a iodurilor (Van Arkel- De Boer), prin reducerea metalotermică a halogenurilor sau prin electroliza topiturilor de cloruri :

$$MI_3 = M + 3/2\ I_2 \quad ; \quad MX_3 + 3\ Na = M + 3\ NaX$$

$$MX_3 \xrightarrow{\text{electroliză}} \underset{(\text{catod})}{M} + \underset{(\text{anod})}{3/2\ Cl_2}$$

Sînt metale albe,strălucitoare, greu fuzibile şi slab para - magnetice ; Sc şi Y sînt metale uşoare,lantanul şi Ac sînt metale grele.Prezintă duritäţi mici, dar au puncte de topire şi de fierbere relativ ridicate.

Elementele metalice din grupa a III-B sînt suficient de reactive, caracterul lor reducător crescînd de la Sc la La . Astfel,spre deosebire de Sc şi Y, care sînt stabile în aer, lantanul se oxidează uşor. In aer umed ,toate reacţionează uşor cu oxigenul formînd oxizi de forma $M_2O_3.xH_2O$, care în cazul lantanului corespunde hidroxidului ,$La(OH)_3$.Metalele absorb hidrogen chiar la temperatura camerei, formînd hidruri interstiţiale.

La temperaturi ridicate,metalele se combină cu S,X,B,N_2,Si,C formînd compuşi binari de forma : M_2S_3, MX_3,MB,MN,MSi_2, M_3C sau M_2C. Dintre aceşti compuşi,siliciurile şi nitrurile au caracter interstiţial, iar carburile, cu caracter ionic, se descompun hidrolitic cu degajare de acetilenă şi etan.

Avînd potenţiale negative,se dizolvă în acizi, cu degajare de hidrogen. La temperaturi ridicate,Sc şi Y descompun apa cu degajare de hidrogen; lantanul reacţionează cu apa mult mai uşor :

$$La + 3\ H_2O = La(OH)_3 + 3/2\ H_2$$

8.2.3. Combinaţii cu M(III)

In combinaţii, atomii acestor metale se găsesc în starea de oxidare +III, formînd legături cu caracter pronunţat ionic.

Oxizii, M_2O_3, se obţin prin arderea metalelor în oxigen sau prin calcinarea carbonaţilor, oxalaţilor sau azotaţilor :

$$2M + 3/2\ O_2 = M_2O_3 \quad ; \quad M_2(CO_3)_3 \longrightarrow M_2O_3 + 3\ CO_2$$

Oxizii sînt substanţe albe, greu fuzibile, puţin solubile în apă, cu proprietăţi net bazice. Bazicitatea lor este mult mai ridicată decît cea a Al_2O_3. Oxidul de lantan,cel mai bazic,reacţionează

energic cu apa formînd hidroxidul de lantan :

$$La_2O_3 + 3\ H_2O = 2\ La(OH)_3$$

In reacţie cu acizii, formează săruri ce conţin ionii M^{3+}.

Hidroxizii, $M(OH)_3$, se obţin sub formă de precipitate gelatinoase, prin tratarea unei sări solubile a metalului cu ioni OH^-. Caracterul bazic şi solubilitatea lor cresc de la Sc la La. Hidroxidul de lantan este o bază atît de tare încît se combină cu CO_2 din aer formînd $La_2(CO_3)_3$ şi descompune sărurile de amoniu cu degajarea amoniacului.

Săruri cu M^{3+}. Dintre sărurile acestor metale, clorurile, bromurile, iodurile, azotaţii, acetaţii şi unii sulfaţi dubli sînt solubile în apă ; fluorurile, fosfaţii, carbonaţii şi oxalaţii sînt greu solubili. Ionii M^{3+} sînt incolori, diamagnetici, hidrolizînd uşor în contact cu apă (cel mai uşor la Sc) :

$$Sc^{3+} + 3\ H_2O \rightleftarrows Sc(OH)_3 + 3\ H^+$$

Halogenurile, MX_3, se obţin prin metode generale. Cele solubile hidrolizează în apă, cu reacţie acidă. Ele formează uşor combinaţii complexe solubile de tipul : $[MF_4]^-$, $[MF_5]^{2-}$, $[MF_6]^{3-}$.

Sulfaţii şi azotaţii, $M_2(SO_4)_3$, $M(NO_3)_3$, care se obţin prin dizolvarea hidroxizilor sau carbonaţilor în acidul corespunzător, sînt substanţe solubile ceseperă sub formă de cristalohidraţi : $M_2(SO_4)_3.nH_2O$, cu n=5 (Sc); n=7 (Y) şi n=8 (La).

Carbonaţii, oxalaţii şi fosfaţii, $M_2(CO_3)_3$, $M_2(C_2O_4)_3$, MPO_4, sînt săruri greu solubile.

Combinaţii complexe. Metalele din grupa a III-B formează o serie de combinaţii complexe, cu n.c.=4,6,7, ca de exemplu : $[MX_4]^-$, $[MX_5]^{2-}$, $[MX_6]^{3-}$, $[M(CO_3)_2]^-$, chelaţi cu oxina sau acetil-acetona : $[M(ox)_3]^0$, $[M(acac)_3]^0$. Complecşii cu n.c.=4 au structură tetraedrică, iar cei cu n.c.=6 -octaedrică.

Utilizări. Dintre metalele din grupa a III-B, cel mai utilizat este lantanul; astfel, el se foloseşte ca atare sau sub formă de aliaje ternar La-Ce-Fe ca materiale piroforice. Oxidul, La_2O_3 se utilizează la fabricarea sticlelor speciale iar LaX_3 drept catalizator şi luminofor.

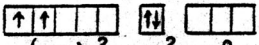
Ytriul are aplicaţii în tehnica nucleară datorită valorii mici a secţiunii eficace de captură a neutronilor.

8.3. Metale din grupa a IV-B

8.3.1. Caractere generale

Grupa a IV-B conţine următoarele elemente tranziţionale : titan (Ti), zirconiu (Zr), hafniu (Hf) şi kurceatoviu (Ku), ultimul fiind descoperit în cadrul Institutului de cercetări nucleare de la Dubna (URSS).

În structura electronică a atomilor lor, cei patru electroni de valenţă se dispun astfel :



$(n-1)d^2$ ns^2 np^0

Principalele caracteristici ale acestor metale sînt redate în tab.8.3.

Tab.8.3. Unele caracteristici ale metalelor din grupa a IV-B

Caracteristica	Ti	Zr	Hf
Număr atomic (Z)	22	40	72
Masa atomică (A)	47,9	91,22	178,4
Configuraţie electronică	/Ar/$3d^2 4s^2$	/Kr/$4d^2 5s^2$	/Xe/$4f^{14} 5d^2 6s^2$
Electronegativitate	1,54	1,33	1,23
Potenţial de ionizare I_{II} (eV)	12,63	13,97	14,8
Stări de oxidare	+II,+III,+IV	+II,+III,+IV	+II,+III,+IV
Potenţial standard de electrod, $\varepsilon^0_{M^{4+}/M}$	-0,95	-1,53	-1,69
Rază ionică, $r_{M^{4+}}$ (Å)	0,68	0,80	0,81
Volum atomic (cm^3/at.g)	10,64	14	13,7
Densitate (g/cm^3)	4,50	6,53	13,07
Punct de topire (°C)	1725	1860	2230
Punct de fierbere (°C)	3260	4750	5400

Elementele grupei a IV-B manifestă proprietăţi net metalice. Prin ionizare, atomii pierd mai întîi cei doi electroni din substratul s, rezultînd ioni M^{2+}, şi apoi electronii din orbitalele d, astfel că stările de oxidare ale acestor elemente sînt :+II, +III şi +IV. Spre deosebire, însă, de elementele grupei a IV-A, stabilitatea stării maxime de oxidare, +IV, creşte la grupa IV-B, odată cu creşterea numărului atomic ; hafniul formează compuşii cei mai stabili în starea de oxidare +IV, deşi la Ti şi

Zr, starea de oxidare cea mai stabilă este tot cea maximă,+IV. Compuşii acestor elemente în stări de oxidare joase, +II şi +III prezintă o stabilitate mult mai redusă (care scade de la Ti la Hf),manifestînd caracter reducător.

Cu toată creşterea sensibilă a numărului atomic ,Hf are dimensiunile atomice şi ionice apropiate de cele ale Zr. In adevăr, Hf se aseamănă foarte mult cu Zr; cele două metale se însoţesc reciproc şi în minereurile naturale din care se separă foarte greu unul de altul.

Prin stările inferioare de oxidare, +II şi +III,titanul are proprietăţi net metalice,formînd cationii Ti^{2+} şi Ti^{3+}.In starea de oxidare maximă,+IV,titanul formează compuşi cu caracter covalent. De exemplu, proprietăţile TiX_4 se aseamănă foarte mult cu cele ale SiX_4.

Elementele grupei a IV-B,în starea de oxidare +IV formează o serie de compuşi conţinînd atomii sub formă de oxocationi ce pot fi consideraţi drept produşi de hidroliză a ionului M^{4+} :

$$M^{4+} + 2\,H_2O = [M(OH)_2]^{2+} + 2\,H^+$$

Aceşti oxocationi pot fi redaţi şi sub forma ionilor pozitivi: $[M^{IV}O]^{2+}$, numiţi cationi titanil,zirconil respectiv hafnil.

8.3.2.Stare naturală.Obţinere .Proprietăţi

Deşi formează zăcăminte rare,titanul se găseşte larg răspîndit în scoarţa terestră, ocupînd,printre elemente, locul al 10-lea (0,6%).Zirconiul, de asemenea, este relativ abundent în natură (0,026%),în timp ce Hf, deşi este mai răspîndit în natură decît plumbul, nu constituie minerale proprii,însoţind zirconiul. In acest sens,cele mai importante minerale sînt : TiO_2- rutil,$FeTiO_3$ -ilmenita, $CaTiO_3$-perovschita, ZrO_2-badeleita, $ZrSiO_4$- zircon.

In ţara noastră există depozite aluvionare nisipoase de ilmenită-zircon pe Valea Argeşului şi în judeţul Cluj .

Obţinere. Pentru obţinerea Ti şi Zr din rutil,respectiv zircon-ilmenit, mineralul se concentrează mai întîi,prin procedee adecvate,pînă la un conţinut de 20% în component util, după care se separă TiO_2 de $ZrSiO_4$ prin procedee magnetice. Dioxidul de titan se purifică apoi prin dezagregare cu acid sulfuric,la 200°C, cînd se obţine TiO_2 pur.Prin clorurarea acestuia se obţine $TiCl_4$:

$$TiO_2 + 2\,Cl_2 = TiCl_4 + O_2$$

Tetraclorura de titan obţinută se supune reducerii cu Mg metalic

la 850°C, în atmosferă inertă (Ar) - metoda Kroll :

$$TiCl_4 + 2\ Mg = Ti + 2\ MgCl_2$$

Metalele, în stare pură, se obţin prin procedeul Van Arkel De Boer (disocierea iodurilor pe filament de W) sau prin electroliza unor compuşi în topitură.

Proprietăţi fizice. Elementele din grupa a IV-B sînt metale alb-argintii, cu aspectul oţelului ; titanul este un metal uşor, Zr şi Hf sînt metale grele. Proprietăţile mecanice depind de gradul lor de puritate ; în stare pură, ele au proprietăţi mecanice superioare, fiind maleabile şi ductile, cu rezistenţă asemănătoare oţelului. Impurificate, devin dure şi casante. Prezintă puncte de topire şi de fierbere ridicate şi conductibilităţi termice şi electrice apreciabile. Formează uşor aliaje cu alte metale. Remarcabile sînt aliajele Ti-Mn-Si-Al, $Fe-T_1$, datorită rezistenţei mecanice şi durităţii foarte mari.

Proprietăţi chimice. Activitatea chimică a acestor metale este relativ redusă. În stare compactă ele sînt stabile în aer, datorită formării unor pelicule protectoare de oxizi, MO_2.

Cu hidrogenul, Ti şi Zr formează hidruri interstiţiale de tipul : $TiH_{1,7}$ şi $ZrH_{1,9}$; hafniul formează un compus stoechiometric, ZrH_2. La temperaturi ridicate, reacţionează direct cu X_2, O_2, S, N_2, P, C, B, formînd compuşii binari corespunzători :

$$Ti + O_2 \xrightarrow{600\text{-}700^\circ C} TiO_2 \quad ; \quad Ti + 2Cl_2 \xrightarrow{300^\circ C} TiCl_4$$

Borurile (TiB, ZrB, TiB_2), carburile (MC), siliciurile (MSi) şi nitrurile (MN) sînt combinaţii interstiţiale, cu proprietăţi refractareşi rezistenţă mare la coroziune.

Metalele din grupa a IV-B sînt deosebit de rezistente la coroziune, mai ales faţă de apă şi acizi minerali. Reacţionează, însă, relativ uşor cu acei acizi care pot da naştere uşor la combinaţii complexe, ca de exemplu HF :

$$M + 6\ HF = H_2[MF_6] + 2H_2$$

Acidul sulfuric concentrat, amestecul $HF+HNO_3$ şi apa regală dizolvă metalele după reacţiile :

$$Zr + 5\ H_2SO_4 = H_2[Zr(SO_4)_3] + 2SO_2 + 4H_2O \ ;$$

$$3\ Ti + 4\ HNO_3 + 18\ HCl = 3\ H_2[TiCl_6] + 4\ NO + 8\ H_2O$$

Prin topire cu hidroxizi alcalini, titanul formează titanaţi de tipul $M^I_4TiO_4$, iar în reacţie cu acidul azotic concentrat conduce la

acid metatitanic, $TiO_2.H_2O$ (H_2TiO_3).

8.3.3. Combinatiile metalelor din grupa a IV-B

Combinatiile cu M(II) prezintă caracter ionic, dar sînt foarte puţin stabile, funcţionînd ca reducători puternici. Ele au tendinţa de a se oxida la M(IV), sau de a disproporţiona la încălzire : $M^{2+} \rightarrow M^{4+} + 2e^-$; $2\,M^{2+} \rightleftarrows M^{4+} + M$

Dintre aceşti compuşi, se cunosc: oxizii, hidroxizii şi halogenurile (mai ales la Ti).

Combinaţii cu M(III). Ionii M^{3+} au configuraţia electronică $(n-1)d^1$ şi sînt paramagnetici. Aceştia se întîlnesc mai ales la Ti dar au o stabilitate mică, manifestînd caracter reducător sau prezentînd tendinţa de a disproporţiona :

$$Ti^{3+} \rightarrow Ti^{4+} + e^- \quad ; \quad 2\,Ti^{3+} \rightleftarrows Ti^{4+} + Ti^{2+}$$

Pe această proprietate se bazează utilizarea sărurilor de Ti^{3+} în volumetrie, ca reducători la titrarea oxidanţilor (titanometrie). Adesea, ionul Ti^{3+} se stabilizează prin complexare :

$$Ti^{3+} + 6\,X^- \rightarrow [TiX_6]^{3-}.$$

Compuşii cu Ti(III) se obţin, în general, prin reducerea compuşilor corespunzători ai Ti(IV) :

$$2\,TiO_2 + H_2 \xrightarrow{1200^oC} Ti_2O_3 + H_2O \quad ; \quad 2\,TiCl_4 + H_2 \xrightarrow{650^oC} 2\,TiCl_3 + 2HCl$$

Hidroxidul de titan(III), $Ti(OH)_3$, care poate fi considerat un oxid hidratat, $Ti_2O_3.xH_2O$, se obţine prin tratarea unei sări solubile de Ti(III) cu ioni hidroxid, în absenţa aerului. Este greu solubil în apă, fiind o bază mai slabă decît $Ti(OH)_2$.

Sulfatul de titan, $Ti_2(SO_4)_3$, greu solubil, se obţine prin reducerea electrolitică a $Ti(SO_4)_2$.

In soluţie apoasă, ionul Ti^{3+} apare sub forma acvo-ionului complex, $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$, de culoare violetă.

In starea de oxidare +III, titanul formează şi o serie de combinaţii complexe cu n.c.=6, de structură octaedrică: $M^I_3TiX_6$, $[Ti(ox)_3]^{?}$

Combinaţii cu M(IV). Combinaţiile cu M(IV) sînt cele mai reprezentative şi mai stabile. Potenţialele de ionizare de ordinul IV ale acestor metale sînt atît de ridicate, încît ionii M^{4+} nu au existenţă reală. Compuşii cu M(IV) sînt, în general, de natură covalentă, uşor hidrolizabili, diamagnetici şi incolori, asemănîndu-se cu cei de Sn(IV).

Oxizii, MO_2, se obţin fie prin arderea metalelor în atmosfe-

ră de oxigen, fie prin tratarea unei sări solubile de M(IV) cu hidroxizi alcalini. Dioxidul de titan, TiO_2, de culoare albă, apare şi în natură sub trei varietăţi cristaline :

$$\underset{\text{(pătratic)}}{\text{anatas}} \xrightleftharpoons{800^oC} \underset{\text{(rombic)}}{\text{brookit}} \xrightleftharpoons{1050^oC} \underset{\text{(pătratic)}}{\text{rutil}}$$

Dioxidul de titan este greusolubil în apă şi acizi diluaţi. Prin dizolvare în acid sulfuric concentrat se formează $Ti(SO_4)_2$, care prin hidroliză trece în sulfat de titanil, $TiOSO_4$:

$$2\ TiO_2 + 4H_2SO_4 = 2Ti(SO_4)_2 + 4H_2O \ ; 2Ti(SO_4)_2 + 2H_2O = 2TiOSO_4 + 2H_2SO_4$$

Dioxidul de titan, sub formă de pulbere albă, este utilizat ca pigment alb (alb de titan), la obţinerea unor glazuri ceramice şi catalizator în chimie. Dioxidul de zirconiu, ZrO_2, greu fuzibil şi foarte rezistent la acţiunea agenţilor chimici, este utilizat drept material refractar.

Hidroxizii sînt de fapt oxizi hidrataţi de forma $MO_2.xH_2O$, greu solubili, care se obţin prin precipitarea unor săruri solubile de M(IV) cu hidroxizi alcalini. Prezintă caracter slab bazic. Prin topirea lor cu hidroxizi alcalini se obţin oxosăruri de tipul orto- sau meta-titanaţilor ($M^I_4TiO_4$, $M^I_2TiO_3$), respectiv, orto- şi meta-oxosărurile de Zr(IV). Prin studii de raze X s-a constatat că aceste oxosăruri sînt de fapt nişte oxizi micşti: $M^I_2O.TiO_2$ (meta-) şi $2M^I_2O.TiO_2$ (orto -).

Titanaţii prezintă utilizări deosebite în tehnică. Astfel, $FeTiO_3$, ilmenita, este utilizat în electronică iar $BaTiO_3$, datorită proprietăţilor sale piezoelectrice şi de polarizare inversă sub acţiunea unui cîmp electric, se utilizează ca generator de ultrasunete, la construcţia pickup-urilor, tranzistorilor etc.

Săruri cu M(IV). Dintre acestea se cunosc : halogenurile, MX_4, sulfurile, MS_2, sulfaţii, $M(SO_4)_2$, azotaţii, $M(NO_3)_4$, fosfaţii, alte combinaţii care conţin cationul MO^{2+}.

Halogenurile sînt asemănătoare cu compuşii de Ge(IV) şi Sn(IV). Ele se obţin prin acţiunea halogenilor asupra metalelor sau oxizilor în prezenţa carbonului :

$$MO_2 + 2\ X_2 + 2\ C \xrightarrow{700\text{-}800^oC} MX_4 + 2\ CO$$

Sînt substanţe solide (cu excepţia $TiCl_4$-lichidă), incolore (cu excepţia $TiBr_4$ şi TiI_4), solubile în apă (cu excepţia ZrF_4 şi HfF_4), uşor hidrolizabile :

$TiCl_4 + 2H_2O \rightleftharpoons TiO_2 + 4HCl$ sau $TiCl_4 + 2H_2O \rightleftharpoons Ti(OH)_2Cl_2 + 2HCl$

Halogenurile de M(IV) se comportă ca acizi Lewis ,formînd o serie de aducţi ($TiCl_4.2R_2O$) şi combinaţii complexe cu n.c.=6....9, ca de exemplu : $[TiX_6]^{2-}$,$[ZrF_7]^{3-}$ sau $[ZrF_9]^{5-}$.

Sulfaţii. $M(SO_4)_2$,se obţin prin sinteze în medii neapoase. Astfel, $Ti(SO_4)_2$, greu solubil, se obţine prin reacţia dintre $TiCl_4$ şi SO_3 în mediu de clorură de sulfuril (SO_2Cl_2) :

$$TiCl_4 + 4\ SO_3 = Ti(SO_4)_2 + 2\ SO_2Cl_2$$

In soluţie apoasă, sulfatul de Ti(IV) hidrolizează cu formarea sulfatului de titanil : $TiOSO_4$

Azotaţii, $M(NO_3)_4$, sînt catacteristici zirconului.Astfel, $Zr(NO_3)_4$ se obţine prin reacţia dintre $ZrCl_4$ şi N_2O_5.

Combinaţii complexe cu M(IV). In starea de oxidare +IV,metalele formează o serie de combinaţii complexe dintre care se remarcă hidroxo-complecşii cu mare tendinţă de policondensare prin eliminare de apă şi formarea de combinaţii polinucleare ce conţin punţi "ol" sau "oxo": $[Zr_3(OH)_4]^{8+}$,$[Zr_4(OH)_8]^{8+}$.

Acido-complecşii cu n.c."6...9 sînt caracteristici tuturor metalelor. Dintre combinaţiile complexe chelate,se notează chelaţii cu anionul oxalat : $[MO(C_2O_4)_2]^{2-}$.Toţi complecşii cu M(IV) sînt diamagnetici.

Utilizări ale metalelor din grupa a IV-B.Excelentele proprietăţi ale Ti,Zr şi Hf conferă acestor metale numeroase utilizări în aeronautică, industria metalurgică, nucleară şi electronică. Astfel, Ti şi Zr,sub formă metalică sau de aliaje, dar şi o serie de compuşi (oxizi) sînt utilizaţi datorită rezistenţei lor chimice şi a proprietăţilor refractare la construcţia motoarelor cu reacţie, a filierelor şi burghiilor,la construcţia rachetelor şi a sateliţilor spaţiali.

8.4.Metale din grupa a V-B

8.4.1.Caractere generale

Grupa a V-B este formată din următoarele elemente tranziţionale :vanadiu(V),niobiu (Nb),tantal (Ta) şi hahniu (Hn).
Cei 5 electroni de valenţă, în structura atomilor în stare fundamentală,se dispun astfel : 2 pe orbitalul ns şi ceilalţi, cu spini paraleli,în orbitalele (n-1)d : $(n-1)d^3ns^2$.

Niobiul se abate de la structura periferică ideală, şi anume : $4d^4 5s^1$. Principalele proprietăţi ale acestor metale sînt prezentate în tab.8.4.

Tab.8.4.Principalele proprietăţi ale metalelor din grupa a V-B

Proprietate	V	Nb	Ta
Numărul atomic (Z)	23	41	73
Masa atomică (A)	50,94	92,9	180,9
Structură electronică	/Ar/$3d^3 4s^2$	/Kr/$4d^4 5s^1$	/Xe/$4f^{14} 5d^3 6s^2$
Electronegativitate	1,6	1,6	1,5
Potenţial de ionizare (eV); I_{II}	29,31	28,1	22,3
I_{III}	65,2	49,5	45
Potenţial standard de electrod (V); $\mathcal{E}^{\circ}_{M^{4+}/M}$	-1,5	-	-
$\mathcal{E}^{\circ}_{M^{5+}/M}$	-	-0,6	-0,7
Stări de oxidare	+II+III+IV+V	+II+III+IV+V	+II+III+IV+V
Rază atomică (Å)	1,35	1,47	1,47
Rază ionică, r_{M^V} (Å)	0,40	0,69	0,68
Volum atomic (cm^3/at,g)	8,3	10,8	10,9
Densitate (g/cm^3)	6,3	8,4	16,6
Duritate (Mohs)	6,0	6,0	6,0
Punct de topire (°C)	1715	2420	3010
Punct de fierbere (°C)	3450	4930	5425

In afara stării de oxidare maxime, +V, aceste metale pot funcţiona şi în sări de oxidare mai joase, +IV, +III şi +II. La vanadiu stările de oxidare mai stabile sînt +V şi +IV ; niobiul şi tantalul formează cele mai stabile combinaţii în starea de oxidare +V; stabilitatea stării maxime de oxidare creşte şi în acest caz cu creşterea numărului atomic.

In stări de oxidare inferioare, elementele prezintă funcţia net metalică, formînd compuşi ionici ce conţin cationii M^{2+} sau M^{3+}, a căror stabilitate descreşte de la V la Nb. In stări de oxidare superioare, ele au funcţia de nemetal sau semimetal, formînd compuşi cu caracter pronunţat covalent, uşor hidrolizabili.

Datorită valorilor apropiate ale dimensiunilor atomilor şi ionilor, Nb şi Ta prezintă şi o mare asemănare chimică.

8.4.2.Stare naturală.Obţinere.Proprietăţi

Stare naturală.Deşi mai puţin răspîndite decît metalele din

grupa titanului, ele constituie totuşi obiectul unei producţii industriale considerabile. Cel mai răspîndit este V (0,02%); Nb şi Ta apar în natură în concentraţii mici în minereuri complexe. Principalul minereu de vanadiu este patronita (V_2S_5). Niobiul şi tantalul apar în natură în minerale comune cum sînt niobaţii şi tantalaţii de fier şi mangan : $(Fe,Mn)(Ta,Nb)_2O_6$, sau titanoniobaţi de tipul : $Ti(NbO_3)_4$.

Obţinere. Metalele din grupa a V-B se obţin din minereurile lor naturale. Astfel, pentru obţinerea vanadiului, din patronită, minereul, în prealabil îmbogăţit, se supune unei prăjiri oxidative în aer şi apoi unei topiri alcalin-oxidative, cînd se obţine metavanadatul de sodiu, solubil în apă :

$$V_2S_5 + 6\ Na_2CO_3 + 10\ O_2 = 2\ NaVO_3 + 5\ Na_2SO_4 + 6\ CO_2$$

După separarea $NaVO_3$, acesta se tratează cu amoniac, în prezenţă de NH_4Cl cînd se formează NH_4VO_3 ; prin calcinarea metavanadatului de amoniu, se obţine V_2O_5 :

$$2\ NH_4VO_3 \xrightarrow{t^\circ} V_2O_5 + 2\ NH_3 + H_2O$$

In final, pentaoxidul de divanadiu se reduce pe cale aluminotermică :

$$3\ V_2O_5 + 10\ Al = 6\ V + 5\ Al_2O_3$$

Metalele, în stare înaltă de puritate se obţin prin metoda Van Arkel-De Boer.

Proprietăţi. Vanadiul are aspectul oţelului (cenuşiu deschis), niobiul şi tantalul sînt metale alb-argintii. In stare pură sînt maleabile şi ductile- în special tantalul. Sînt metale cu densităţi şi durităţi mijlocii dar cu puncte de topire şi de fierbere ridicate. Conductibilităţile lor termice şi electrice sînt relativ reduse.

Metalele din grupa a V-B se caracterizează printr-o reactivitate redusă; niobiul şi tantalul (în special) excelează prin marea lor stabilitate faţă de agenţii chimici. Astfel, în stare compactă, în aer umed sau uscat, ele nu se corodează. În stare fin divizată şi la încălzire, reacţionează cu o serie de nemetale şi semimetale, ca : O_2, X_2, S, N_2, C, Si, formînd compuşii binari corespunzători : $2M + 5/2O_2 = M_2O_5$; $M + 5/2\ X_2 = MX_5$; $M + S = MS_2$

Carburile, nitrurile, siliciurile şi borurile (VC, NbC, VN, MB_2 etc) sînt combinaţii interstiţiale, caracterizate prin puncte de topire

şi de fierbere ridicate cît şi printr-o mare rezistenţă la coroziune.

Cu hidrogenul formează hidruri interstiţiale : $VH_{0,6}$, NbH, $TaH_{0,8}$. La temperatură obişnuită, vanadiul se dizolvă în $HClO_4$, HNO_3 şi HF cît şi în apă regală; Nb şi Ta sînt mult mai rezistente- ele se dizolvă numai în HF.

Metalele din grupa a V-B , în special vanadiul, se dizolvă în topituri de hidroxizi alcalini cu formarea sărurilor oxoacizilor : vanadaţi, niobaţi, tantalaţi.

5.4.3. Combinaţiile metalelor din grupa a V-B

Vanadiul, Nb şi Ta formează combinaţii în toate stările de oxidare posibile, de la +II la +V. Toţi compuşii lor, cu excepţia celor cu M(V) sînt coloraţi şi paramagnetici.

Caracterul ionic şi bazicitatea oxizilor şi hidroxizilor creşte odată cu scăderea stării de oxidare : oxizii de tipul MO şi M_2O_3 prezintă caracter bazic, cei de forma MO_2 sînt amfoteri iar pentaoxizii, M_2O_5 prezintă caracter slab acid.

Combinaţiile cu M(II) sînt puţin numeroase : ele au stabilitate redusă, prezentînd caracter reducător. Astfel, oxidul VO, de culoare neagră, se obţine prin reducerea V_2O_5 cu H_2 la cald:

$$V_2O_5 + 3\ H_2 \xrightarrow{1800^oC} 2\ VO + 3\ H_2O$$

Dizolvarea acestui oxid în acizi conduce la săruri ce conţin cationul V^{2+}, de culoare violetă. In general, compuşii cu M(II) se stabilizează prin formare de combinaţii complexe ca : $[VX_4]^{2-}$.

Combinaţii cu M(III). Din această categorie se cunosc : oxizii (M_2O_3), hidroxizii ($M(OH)_3$), halogenurile (MX_3, cu excepţia TaI_3), sulfaţii simpli şi dubli, $M_2(SO_4)_3$, $M^{I}M(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, şi o serie de combinaţii complexe hexacoordinate : $[M(CN)_6]^{3-}$, $[MX_6]^{3-}$.

Combinaţiile cu M(III) se obţin prin metode generale. In soluţie apoasă, ionul V^{3+}, de culoare verde, apare sub forma acvoionului complex $[V(H_2O)_6]^{3+}$. La încălzire, compuşii cu M(III) disproporţionează conform echilibrului :

$$2\ M^{3+} \rightleftarrows M^{4+} + M^{2+}$$

Combinaţii cu M(IV). Starea de oxidare +IV este caracteristică vanadiului care formează o serie de compuşi suficient de stabili. Dioxidul de vanadiu, VO_2, se obţine prin reducerea V_2O_5 cu acid oxalic :

$$V_2O_5 + H_2C_2O_4 = 2\ VO_2 + 2\ CO_2 + H_2O$$

Dioxidul de vanadiu se prezintă sub forma unei pulberi albastre,

insolubilă în apă. Prezintă caracter amfoter; în reacție cu acizii formează săruri conținînd cationul vanadil, VO^{2+}, de culoare albastră, iar cu bazele formează vanadați sau polivanadați (izopolianioni) :

$$VO_2 + H_2SO_4 = VOSO_4 + H_2O \; ; \; 4VO_2 + 2NaOH = Na_2[V_4O_9] + H_2O$$

Combinația $Na_2[V_4O_9]$ (tetra-vanadat de sodiu) conține izopolianionul $[V_4O_9]^{2-}$, corespunzător izopoliacidului, $H_2[V_4O_9]$, a cărei compoziție este : $4VO_2.H_2O$.

Sărurile de tipul halogenurilor se obțin prin sinteză din elemente sau prin disproporționarea compușilor cu M(III) :

$$V + 2Cl_2 \xrightarrow{100^oC} VCl_4 \; ; \; 2\,VCl_3 \xrightarrow{150^oC} VCl_4 + VCl_2$$

În soluție apoasă, halogenurile hidrolizează cu formarea sărurilor de vanadil :

$$VX_4 + H_2O \rightleftharpoons VOX_2 + 2\,HX$$

Combinații cu M(V) Metalele din grupa a V-B formează combinațiile cele mai numeroase și mai stabile în starea de oxidare +V. Stabilitatea acestor combinații crește în seria : V < Nb < Ta. În același sens, scade caracterul bazic al compușilor.

Combinațiile cu M(V) manifestă o mare tendință de complexare și de condensare (în special la V); sînt în general colorate în galben-portocaliu.

Oxizii, M_2O_5 , se obțin prin arderea metalelor, fin divizate, în aer sau prin descompunerea termică a unor săruri :

$$2\,M + 5/2\,O_2 = M_2O_5 \; ; \; 2\,NH_4VO_3 \xrightarrow{350^oC} V_2O_5 + 2\,NH_3 + H_2O$$

Oxidul de vanadiu, V_2O_5, cel mai important, se prezintă sub forma unei pulberi roșu-portocalie, greu solubilă în apă ; suspensie apoasă are caracter slab acid datorită formării oxoacidului, H_3VO_4, acid orto-vanadic, neizolat. Pentaoxidul de divanadiu prezintă o acțiune catalitică deosebită, grație căreia este utilizat în diferite sisteme de oxidare, cum ar fi : conversia SO_2 la SO_3, oxidarea alcoolilor etc.

Prin fierbere cu soluții apoase de hidroxizi alcalini, oxizii se transformă în oxosăruri de tipul vanadaților, niobaților și tantalaților. Oxo-vanadații includ : orto-vanadații, $M^I_3VO_4$, meta-vanadații, M^IVO_3, divanadații (pirovanadații), $M^I_4V_2O_7$ și o mare varietate de polivanadați. Formele orto- și piro- se obțin din soluții puternic alcaline (pH=13-14) sau prin dizolvarea V_2O_5 în oxizi metalici. În general, ortovanadații sînt pulberi cris-

taline, albe sau galben-deschis. Vanadaţii metalelor alcaline şi cei de amoniu sînt solubili în apă. Dintre aceştia, sarea cea mai importantă este metavanadatul de amoniu, NH_4VO_3, care constituie punctul de plecare în obţinerea altor compuşi ai vanadiului. Acidul liber, HVO_3, acid metavanadic, prezintă caracter amfoter:

$$HVO_3 \equiv VO_2(OH) \rightleftharpoons^{H^+} VO_2^+ + H_2O \quad (VO_2^+ \text{:cation pervanadil});$$

$$HVO_3 \rightleftharpoons^{OH^-} VO_3^- + H_2O$$

Soluţiile apoase de metavanadaţi, -niobaţi şi-tantalaţi polimerizează întocmai ca şi metafosfaţii, rezultînd polimetacombinaţii de tipurile : $(MVO_3)_n$, $(M^INbO_3)_n$, $(M^ITaO_3)_n$.

Halogenuri şi oxihalogenuri , MX_5 şi MOX_3. La vanadiu, se cunoaşte numai fluorura, VF_5. Halogenurile se obţin prin sinteză din elemente. Sînt compuşi cu legături covalente, ce prezintă puncte de topire foarte coborîte. Fluorurile sînt incolore, celelalte sînt colorate. In stare solidă, apar sub formă de dimeri sau tetrameri, $(MCl_5)_n$. Pentahalogenurile, în special cele ale Nb şi Ta, hidrolizează uşor cu formarea oxihalogenurilor :

$$MX_5 + H_2O = MOX_3 + 2\ HX$$

Toate formează combinaţii complexe de tipurile : $[VX_6]^-$, $[NbF_7]^{2-}$, $[TaF_8]^{3-}$.

Utilizările metalelor din grupa a V-B. Vanadiul, Nb şi Ta prezintă o importanţă deosebită pentru ramurile industriale de vîrf. Ele intră în compoziţia a numeroase aliaje cu proprietăţi adecvate utilizării lor în industria aeronautică şi spaţială, industria metalurgică, industria chimică (la confecţionarea aparaturii rezistentă la acţiunea acizilor), catalizatori, coloranţi pentru sticlă şi ceramică, în industria electronică (aliaje magnetice, supraconductori).

8.5. Metale din grupa a VI-B (Cr, Mo, W)

In grupa a VI-B se găsesc următoarele metale tranziţionale : crom (Cr), molibden (Mo) şi wolfram (tungsten) (W).

8.5.1. Caractere generale

In structura electronică a acestor metale se află 6 electroni de valenţă dispuşi astfel: unul pe orbitalul ns şi 5 pe orbitalele (n-1)d , adică : $(n-1)d^5ns^1$. In cazul wolframului se

realizează, însă, structura periferică ideală ,adică:$5d^4 6s^2$. Principalele proprietăţi ale acestor metale sînt prezentate în tab.8.5.

Tab.8.5.Principalele proprietăţi ale metalelor din grupa a VI-B

Proprietatea	Cr	Mo	W
Numărul atomic (Z)	24	42	74
Masa atomică (A)	52	95,9	184
Structură electronică	/Ar/$3d^5 4s^1$	/Kr/$4d^5 5s^1$	/Xe/$4f^{14} 5d^4 6s^2$
Electronegativitate	1,66	1,8	1,7
Potenţial de ionizare I_{II}(eV)	30,95	27	24,1
Stări de oxidare	+II,+III,+VI	+II,+III,W	+II,+III,+VI
Potenţial standard de electrod,$E^o_{M^{3+}/M}$	-0,74	-0,2	+0,11
Raza atomică (Å)	1,29	1,1	1,41
Raza ionică, $r_{M^{3+}}$,Å	0,52	0,62	0,68
Volumul atomic (cm^3/at.g)	7,3	9,4	9,5
Densitate (g/cm^3)	7,1	10,4	19,4
Duritate (Mohs)	5,0	5,5,	4,5
Punct de topire (°C)	1920	2820	3370
Punct de fierbere (°C)	2300	4800	5930

Cei 6 electroni de valenţă conferă acestor metale starea de oxidare maximă +VI în compuşi de tipul oxizilor, halogenurilor şi a oxosărurilor ce conţin anioni ca MO_4^{2-}, $M_2O_7^{2-}$ etc. Ca şi celelalte elemente tranziţicnale, şi atomii acestor metale pot funcţiona şi în stări de oxidare inferioare ca : +II,+III, +IV,+V. Stabilitatea stării maxime de oxidare creşte cu creşterea numărului atomic : Cr(VI)< Mo(VI< W(VI).

In stări joase de oxidare,elementele formează combinaţii ionice care conţin cationii M^{2+} sau M^{3+}, simpli sau complecşi,pe cînd în stări superioare de oxidare (+V,+VI) compuşii corespunzători prezintă legături predominant covalente.

In cazul cromului,în soluţii acide sau neutre,starea de oxidare stabilă este +III; la W şi Mo,starea de oxidare stabilă este cea maximă, +VI.

Avînd razele atomice şi ionice foarte apropiate, Mo şi W se aseamănă foarte mult între ele, întocmai ca la perechile de elemente : Nb-Ta şi Zr-Hf.

Caracterul acido-bazic al oxizilor,hidroxizilor şi oxosacizilor depinde în mare măsură de starea de oxidare a elementului şi implicit de polaritatea legăturii M - O în raport cu cea a legăturii ...O - H. Astfel, compuşi ca MO şi $M(OH)_2$ prezintă caracter net bazic iar cei de tipul MO_3 şi H_2MO_4- caracter net acid.Evident, compuşii lor în stări de oxidare intermediare,Cr_2O_3, $Cr(OH)_3$, manifestă caracter amfoter.

Avînd potenţiale de electrod slab negative (wolframul are potenţial slab pozitiv) metalele din grupa a VI-B prezintă,în general o reactivitate mai scăzută, care scade în seria Cr>Mo>W. O caracteristică importantă a acestor metale este tendinţa lor pronunţată de a forma combinaţii complexe,în special în stările de oxidare +II şi +III.

Oxoanionii conţinînd M(VI) participă la reacţii de condensare cu ei înşişi sau cu alţi radicali acizi dînd naştere la izopolicombinaţii ,respectiv heteropolicombinaţii.

Numărul maxim de coordinaţie al atomilor centrali, în combinaţiile complexe variază între 6 şi 8 (în cazul W).

8.5.2. Stare naturală. Obţinere. Proprietăţi

Stare naturală . În natură,metalele apar numai sub formă de compuşi.Cromul este un element destul de răspîndit în scoarţa terestră,însoţind adesea fierul în minereurile sale. Dintre minereurile de crom, cel mai important este cromitul, $FeO.Cr_2O_3$ ($FeCr_2O_4$) şi crocoitul, $PbCrO_4$. În ţara noastră, zăcăminte de cromit se găsesc în judeţul Mehedinţi (Dubova,Ogradeno).

Molibdenul,foarte dispersat în natură,aparţine elementelor rare şi apare sub formă de molibdenită (MoS_2),în amestec cu minereuri de W. Wolframul,mai răspîndit decît Mo,se găseşte sub formă de wolframit : $xFeWO_4.yMnWO_4$.

Obţinerea acestor metale comportă două etape :a.obţinerea oxizilor, M_2O_3 sau MO_3, din minereuri naturale şi b.reducerea oxizilor în vederea obţinerii metalelor.

Pentru obţinerea cromului, minereul de cromit,după o prealabilă îmbogăţire, se supune unei dezagregări alcalin-oxidante:

$$4\ FeCr_2O_4 + 8\ Na_2CO_3 + 7\ O_2 = 2\ Fe_2O_3 + 8\ Na_2CrO_4 + 8\ CO_2$$

Cromatul de sodiu se extrage cu apă şi apoi se converteşte cu H_2SO_4, în dicromat de sodiu :

$$2\ Na_2CrO_4 + H_2SO_4 = Na_2Cr_2O_7 + Na_2SO_4 + H_2O$$

(acest procedeu se aplică şi la noi , la Tîrnăveni,în vederea obţinerii dicromatului de potasiu).În final dicromatul este redus cu carbon ,la Cr_2O_3 :

$$Na_2Cr_2O_7 + 2\ C = Cr_2O_3 + Na_2CO_3 + CO$$

Cromul metalic se obţine prin reducerea Cr_2O_3 pe cale alumino-termică :

$$Cr_2O_3 + 2\ Al = 2\ Cr + Al_2O_3 \ ; \Delta H = -126\ Kcal$$

Molibdenul şi W se obţin prin prelucrarea molibdenitei (MoS_2) respectiv a wolframitului ; se obţin mai întîi oxizii, MoO_3,WO_3 care sînt, apoi ,reduşi cu hidrogen.

Proprietăţi fizice .În stare compactă sînt metale alb-argintii,strălucitoare, cu structuri cristaline ce prezintă 2 modificaţii alotropice : o formă α,ce cristalizează în reţeaua c.c.f şi o a doua, β, cu structură cubică specială. În stare pură,prezintă proprietăţi mecanice superioare putînd fi prelucrate uşor sub presiune (mai puţin W).Metalele prezintă o mare rezistenţă mecanică la variaţii mari de temperatură (mai ales Mo). Sînt metale dure, cu densităţi ridicate. Punctele de topire şi de fierbere sînt foarte înalte, wolframul fiind metalul cel mai greu fusibil.

Formează uşor aliaje cu Fe,Co,Mn,Ti,Al, cum ar fi :oţeluri de construcţie de înaltă rezistenţă mecanică, oţeluri inoxidabile,antiacide şi anticorozive,oţeluri de scule,oţeluri magnetice etc. Din punote de vedere fiziologic,cromul şi compuşii săi sînt foarte toxici producînd leziuni căilor respiratorii,stomacului, inimii şi ficatului.

Proprietăţi chimice.Metalele din grupa a VI-B sînt relativ stabile în aer,în apă şi faţă de o serie de agenţi chimici.Valorile potenţialelor standard de electrod indică un caracter reducător pronunţat la crom ($\mathcal{E}^\circ = -0,71$ V) dar care este mult mai slab la Mo şi W.

La cald, metalele se combină cu o serie de nemetale (O_2,X_2, S,C) formînd compuşii binari corespunzători. Astfel ,cu oxigenul se formează oxizii stabili :Cr_2O_3, MoO_3 şi WO_3 ;cu halogenii se obţin halogenuri : CrX_3, MoX_5 şi WX_6.La temperaturi mult mai ridicate, se combină cu H_2, B,Si,N_2, formînd compuşi interstiţiali cu proprietăţi deosebite : boruri (MB,MB_2) cu proprietăţi refractare şi duritate mare, siliciuri (MSi,M_3Si),greu fuzibile şi anticorozive,nitruri (CrN,Cr_2N) refractare şi dure.

În reacţie cu sulful, la cald, se obţin sulfuri :Cr_2S_3, MoS_2, MoS_3, WS_3.

Cromul se dizolvă în acizi minerali, cu degajare de H_2 :

$$2\ Cr + 3\ H_2SO_4 = Cr_2(SO_4)_3 + 3\ H_2$$

Față de acidul azotic concentrat, cromul se pasivează. Molibdenul se dizolvă ,la cald ,în :HNO_3,HF și H_2SO_4 conc. iar wolframul se dizolvă în amestec fierbinte de $HF+HNO_3$.

Metalele pot fi solubilizate și prin topire alcalin-oxidantă:

$$M + 3\ NaNO_3 + Na_2CO_3 = Na_2MO_4 + 3\ NaNO_2 + CO_2$$

In reacție cu CO,metalele formează carbonili metalici,mono- sau dinucleari : $M(CO)_6$, $M_2(CO)_9$.

Utilizări.Cromul metalic este utilizat în metalurgie sub forma aliajului Fe-Cr pentru obținerea oțelurilor dure,tenace și rezistente la coroziune. Aliajele cu Mo se utilizează la obținerea oțelurilor cu rezistență mecanică mare (plăci de blindaje, țevi de guri de foc).Aliajul Fe-Mo se utilizează la obținerea fontelor cenușii, speciale,pentru turnarea blocurilor motoarelor autovehiculelor și avioanelor.

Din wolfram se confecționează filamente pentru becurile cu incandescență iar aliajele cu W, oțelurile ultra-rapide ce conțin carbură de W, servesc la confecționarea burghiilor de mînă, a sapelor de foraj etc.

Metalele din grupa a VI-B își găsesc largi utilizări și sub formă de compuși ($K_2Cr_2O_7$- oxidant ; MoS_2 lubrifiant etc).

8.5.3.Combinațiile metalelor din grupa a VI-B

8.5.3.1.Combinații cu M(II) și M(III)

Combinațiile cu M(II) sînt mai puțin caracteristice acestor metale ; ele sînt nestabile, prezentînd caracter puternic reducător. In cazul cromului, se obțin prin reducerea chimică sau electrochimică a compușilor cu Cr(III).Din punct de vedere acido-bazic, prezintă caracter net bazic. Ionul Cr^{2+}, se stabilizează prin formare de combinații complexe : $[Cr(NH_3)_6]^{2+}$, $[Cr(CN)_6]^{4-}$.

Combinații cu M(III)

Starea de oxidare +III este caracteristică cromului care formează astfel cele mai stabile combinații. Este , de asemenea întîlnită și la Mo (oxizi, halogenuri, sulfuri, combinații complexe) dar este foarte nestabilă la W.

Combinațiile cu Cr(III) sînt stabile în aer uscat. In soluții apoase, ionul Cr^{3+} este de culoare violetă ,cu hidroliză pronunțată. In soluții alcaline, Cr(III) apare sub forma hidroxo-

complecşilor, $[Cr(OH)_4]^-$ sau a cromiţilor, CrO_2^- :

$$Cr^{3+} + 3\,HO^- \xrightleftharpoons{H^+} Cr(OH)_3 \xrightleftharpoons{HO^-} HCrO_2 + H_2O$$

Oxidul şi hidroxidul de crom, Cr_2O_3 şi $Cr(OH)_3$, prezintă caracter amfoter. Ionul Cr^{3+} manifestă o tendinţă pronunţată de a forma combinaţii complexe.

Combinaţiile cu Mo(III), cu o stabilitate mai redusă (caracter slab reducător) formează complecşi foarte stabili, ca de exemplu: $[MoX_6]^{3-}$, $[Mo(CN)_6]^{3-}$.

Oxizii de tipul M_2O_3 se întîlnesc mai ales la Cr şi Mo. Dioxidul de dicrom, Cr_2O_3, cel mai important din serie, se obţine prin arderea cromului în aer sau prin descompunerea termică a unor compuşi cu Cr(VI) :

$$4\,Cr + 3\,O_2 = 2\,Cr_2O_3 \;;\; 2\,CrO_3 \xrightarrow{t^\circ} Cr_2O_3 + 3/2\,O_2 \;;$$

$$(NH_4)_2Cr_2O_7 \xrightarrow{t^\circ} Cr_2O_3 + N_2 + 4\,H_2O$$

Se prezintă sub forma unei pulberi de culoare verde, insolubilă în apă şi în acizi diluaţi, dar solubilă în topitură de pirosulfat alcalin sau în topitură alcalin -oxidantă :

$$Cr_2O_3 + 3\,K_2S_2O_7 = Cr_2(SO_4)_3 + 3\,H_2SO_4 \;;$$

$$Cr_2O_3 + 2\,Na_2CO_3 + 3\,NaNO_3 = 2Na_2CrO_4 + 3NaNO_2 + 2CO_2$$

Are proprietăţi amfotere: în reacţie cu acizii concentraţi, formează săruri de Cr^{3+} iar în reacţie cu bazele- oxoanioni de tipul cromiţilor, CrO_2^- sau $[Cr(OH)_4]^-$. Este utilizat la prepararea cromului şi ca pigment verde foarte rezistent.

Hidroxidul, $M(OH)_3$, este de asemenea caracteristic cromului. Se precipită din soluţii de Cr^{3+} la adăugare de ioni HO^- sub forma unui gel de culoare verde-albastru. Ca şi oxidul, are proprietăţi amfotere :

$$Cr(OH)_3 + 3\,H^+ = Cr^{3+} + 3\,H_2O \;;\; Cr(OH)_3 + HO^- = [Cr(OH)_4]^-$$

Cromiţii, ce conţin anionul $[Cr(OH)_4]^-$ sînt oxidaţi uşor, în soluţii bazice, de către o serie de oxidanţi, ca : Cl_2, H_2O_2, Br_2 etc:

$$2\,Na[Cr(OH)_4] + 3\,Cl_2 + 8NaOH = 2\,Na_2CrO_4 + 6\,NaCl + 8\,H_2O$$

Săruri cu M(III). Cromul formează un mare număr de săruri stabile. In soluţie apoasă, ionul Cr^{3+} apare sub forma acvo-ionului complex, $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$, de culoare albastru-violetă.

Halogenuri, MX_3. Dintre halogenuri, cea mai importantă este $CrCl_3$. In stare anhidră, se obţine prin arderea cromului în Cl_2 uscat, sau prin clorurarea Cr_2O_3 în prezenţa carbonului :

$$Cr + 3/2\ Cl_2 = CrCl_3\ ;\ Cr_2O_3 + 3\ C + 3Cl_2 = 2\ CrCl_3 + 3\ CO$$

In stare anhidră, formează cristale roşu-violete ,puţin solubile în apă. Din soluţii apoase,separă sub formă de combinaţii complexe, de diferite culori : $[Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl.2H_2O$ -verde închis ; $[Cr(H_2O)_5Cl]Cl_2.H_2O$ -verde deschis şi $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$-albastru violet.

Sulfuri, M_2S_3.In cazul cromului, sulfura se obţine prin sinteză din elemente (la cald);nu se poate obţine în soluţie apoasă, deoarece hidrolizează imediat în contact cu apă :

$$Cr_2S_3 + 6\ H_2O \rightleftarrows 2\ Cr(OH)_3 + 3\ H_2S.$$

Sulfaţi simpli şi sulfaţi dubli. Aceştia se aseamănă cu cei ai Al(III). Astfel,sulfatul de crom, $Cr_2(SO_4)_3.18H_2O$, se obţine prin dizolvarea hidroxidului sau a unei sări greu solubile de Cr(III) în acid sulfuric(cristale roşu-violet). Sulfatul dublu de crom şi potasiu, $KCr(SO_4)_2.12H_2O$ (alaun de crom şi potasiu) separă sub formă de octaedri de culoare violet-închis,din soluţia obţinută prin amestecarea soluţiilor de sulfat de crom(III) şi sulfat de potasiu.Sulfaţii de crom(III) se folosesc în tăbăcărie şi în imprimeria textilă.

Combinaţii complexe.In starea de oxidare +III, se cunosc cele mai multe combinaţii complexe : acido- complecşi, $[CrX_6]^{3-}$, amino-complecşi, $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$, complecşi cu liganzi micşti, $NH_4[Cr(NH_3)_2(SCN)_4]$ (sarea Reinecke), complecşi chelaţi cu liganzi ca acac, en etc : $[Cr(acac)_3]^0$, $[Cr(en)_2Cl_2]Cl$. In marea lor majoritate, au structură octaedrică (d^2sp^3).

8.5.3.2.Combinaţii cu M(IV) şi M(V)

In starea de oxidare +IV se cunosc : MoO_2, unele halogenuri (CrF_4, WF_4, WBr_4) disulfura de Mo, MoS_2 şi o serie de combinaţii complexe. Dioxizii sînt substanţe colorate,greu solubile în apă, cu caracter amfoter.Ei se obţin prin reducerea trioxizilor cu H_2.

Disulfura de molibden, care apare şi în natură (molibdenită) se utilizează la obţinerea Mo şi ca lubrifiant.

In starea de oxidare +V,se cunosc ,în special la Mo,halogenurile, MoX_5, şi oxizii, Mo_2O_5, compuşi cu mari variaţii de culoare ,dar cu stabilitate redusă. Reducerea parţială a oxizilor

superiori de Mo şi W (MO_3) conduce la formarea unor compuşi de culoare albastră, de compoziţie variabilă, numiţi bronzuri : $X\ MoO_3 . Y\ Mo_2O_5$ (albastru de molibden)utilizaţi ca pigmenţi minerali.

8.5.3.3.Combinaţii cu M(VI)

Starea de oxidare ^{+}VI este caracteristică tuturor elementelor lor din grupa a VI-B şi este întîlnită într-o serie de compuşi ca oxizi (MO_3), halogenuri,MX_6 (M=Mo,W), oxihalogenuri ,MO_2X_2, oxoacizi ,H_2MO_4, oxosăruri, $M_2^{I}MO_4$ şi o serie de combinaţii complexe.

In seria acestor compuşi se remarcă creşterea stabilităţii lor odată cu creşterea numărului atomic al metalului :$Cr < Mo < W$. La crom ,halogenurile de forma MX_6 nu sînt cunoscute.

In general,oxizii ,halogenurile şi oxihalogenurile prezintă caracter acid.In soluţie apoasă,aceşti compuşi dau naştere la oxoanioni de tipul : MO_4^{2-}, $M_2O_7^{2-}$, MO_3X^{-} etc.

Oxizi , MO_3 .Oxizii se obţin prin diferite metode ca :arderea metalelor în atmosferă de oxigen (MoO_3 şi WO_3), calcinarea sulfurilor sau altor compuşi, descompunerea unor oxosăruri în prezenţa acizilor minerali tari :

$$MoS_2 + 7/2\ O_2 = MoO_3 + 2SO_2\ ;\quad (NH_4)_2MoO_4 \xrightarrow{t^\circ} MoO_3 + 2NH_3 + H_2O\ ;$$

$$\underset{\text{(sol.saturată)}}{K_2Cr_2O_7} + \underset{\text{(conc.)}}{2\ H_2SO_4} = 2\ KHSO_4 + 2\ CrO_3 + H_2O$$

Trioxizii, CrO_3-cristale roşii, MoO_3-cristale albe, WO_3 - cristale galbene, au proprietăţi de anhidride acide şi le corespund acizii oxigenaţi respectivi : acidul cromic, H_2CrO_4,de culoare galbenă, stabil numai în soluţii bazice, acidul molibdenic, H_2MoO_4, cristale albe şi acidul wolframic, H_2WO_4, pulbere galben-portocalie (ultimii doi fiind mult mai stabili decît acidul cromic). Prin dizolvarea anhidridelor acide în hidroxizi alcalini se obţin oxosărurile corespunzătoare.

Din punct de vedere redox, oxizii MO_3 manifestă caracter oxidant ce scade cu creşterea numărului atomic al metalului (odată cu stabilizarea stării de oxidare $+VI$). Astfel, CrO_3,cu caracter puternic oxidant, se descompune uşor prin încălzire la 200°C, cu degajare de O_2 :

$$4\ CrO_3 \longrightarrow 2\ Cr_2O_3 + 3\ O_2$$

Solubilitatea cea mai mare în apă o prezintă CrO_3;dizolvarea lui

conduce la formarea acidului cromic şi a aciziler policromici, neizolabili:

$CrO_3 + H_2O = H_2CrO_4$ (galben); $2\ CrO_3 + H_2O = H_2Cr_2O_7$ (portocaliu);

$3\ CrO_3 + H_2O = H_2Cr_3O_{10}$ (roşu); $4\ CrO_3 + H_2O = H_2Cr_4O_{13}$ (brun)

Acizii policromici sînt de fapt izopolicombinaţii. In soluţie a - poasă, echilibrul cromat ⇄ dicromat este dependent de pH; cromaţii sînt stabili în soluţie bazică în timp ce dicromaţii sînt stabili în soluţie acidă:

$$CrO_3 + HO^- \rightleftarrows CrO_4^{2-} + H^+ ;$$

$$2\ CrO_4^{2-} + 2\ H^+ \rightleftarrows Cr_2O_7^{2-} + H_2O ;$$

$$Cr_2O_7^{2-} + HO^- \rightleftarrows 2\ CrO_4^{2-} + H^+$$

Prin tratarea CrO_3 cu HCl rezultă clorura de cromil, CrO_2Cl_2, un lichid volatil, a cărei formare stă la baza identificării anionului clorură:

$$CrO_3 + 2\ HCl = CrO_2Cl_2 + H_2O$$

Oxizii MoO_3 şi WO_3, greu solubili în apă, reacţionează cu alcaliile formînd săruri solubile de tipul molibdaţilor şi wolframaţilor :

$$MO_3 + 2\ NaOH = Na_2MO_4 + H_2O$$

Trioxidul de crom, CrO_3 este foarte toxic şi coroziv. Datorită proprietăţilor lui oxidante, se utilizează în biologie la obţinerea unor preparate anatomice, la tăbăcirea rapidă a pieilor, ca oxidant în chimie.

Oxoacizi, oxosăruri şi policombinaţii cu M(VI)

Prin dizolvarea trioxizilor MO_3 în apă sau în baze şi prin modificarea pH-ului, se obţin compuşi ce conţin anionii : MO_4^{2-}, $M_2O_7^{2-}$ şi anioni policondensaţi de tipul izopolianionilor şi heteropolianionilor (în special la Mo şi W). In cazul cromului, în soluţie a-poasă, pot apare echilibrele :

$$CrO_3 + H_2O = H_2CrO_4 ; \quad HCrO_4^- \xrightleftharpoons{pH>6} CrO_4^{2-} + H^+ \ (K=10^{-5,9}) ;$$

$$2\ HCrO_4^- \xrightleftharpoons{pH:2-6} Cr_2O_7^{2-} + H_2O \ (K=10^{-2,2});$$

$$H_2CrO_4 \xrightleftharpoons{pH<2} HCrO_4^- + H^+ \ (K=4,1)$$

Dicromaţii trec în cromaţi în mediu alcalin; în mediu acid, cromaţii trec în dicromaţi:

$$K_2Cr_2O_7 + 2\ KOH = 2\ K_2CrO_4 + H_2O ;$$

$$2\ K_2CrO_4 + H_2SO_4 = K_2Cr_2O_7 + K_2SO_4 + H_2O$$

În cazul Mo și W, se obțin polianioni cu un grad mai mare de policondensare :

$$7\ MoO_4^{2-} + 8\ H^+ \rightleftarrows Mo_7O_{24}^{6-} + 4\ H_2O \text{ (heptamolibdați)};$$

$$6\ WO_4^{2-} + 7\ H^+ \rightleftarrows HW_6O_{21}^{5-} + 3\ H_2O \text{ (hexawolframați)}$$

Condensarea maximă conduce la formarea dodecawolframatului : $[H_2W_{12}O_{40}]^{6-}$. Prin acidularea unei soluții de molibdat sau wolframat alcalin în prezența unor oxoanioni ai metalelor (PO_4^{3-}, SiO_4^{4-}, AsO_4^{3-} etc) se obțin heteropolicombinații :

$$HPO_4^{2-} + 12\ WO_4^{2-} + 23\ H^+ = PW_{12}O_{40}^{3-} + 12\ H_2O,$$ unde anionul $PW_{12}O_{40}^{3-}$ corespunde acidului dodeca-fosfo-wolframic, $H_3[PW_{12}O_{40}]$.

Dintre combinațiile oxigenate ale metalelor din grupa a VI-B deosebit de importante sînt cromații, dicromații și policombinațiile cu Mo și W.

În industrie, cromații se obțin prin dezagregarea alcalin-oxidantă a minereurilor naturale de Cr(III) :

$$4FeO.Cr_2O_3 + 7\ O_2 + 8\ Na_2CO_3 \xrightarrow{1300^oC} 8\ Na_2CrO_4 + 2Fe_2O_3 + 8CO_2$$

Dicromații se obțin prin acidularea soluțiilor de cromați. Molibdații și wolframații se obțin prin prelucrarea minereurilor naturale de molibdați și wolframați. Prin acidularea acestora, se separă acizii corepunzători.

Dicromații, în soluții acide, sînt agenți oxidanți energici:

$$Cr_2O_7^{2-} + 14\ H^+ + 6e^- \rightleftarrows 2\ Cr^{3+} + 7\ H_2O\ ;\ \mathcal{E}^o = 1,33\ V$$

În soluție bazică, cromații sînt oxidanți mai slabi :

$$CrO_4^{2-} + 4\ H_2O + 3e^- = Cr(OH)_3 + 5\ HO^-\ ;\ \mathcal{E}^o = -0,13\ V$$

Prin încălzire, dicromații trec în cromați :

$$4\ Na_2Cr_2O_7 \xrightarrow{400^oC} 4\ Na_2CrO_4 + 2\ Cr_2O_3 + 3O_2$$

Prin tratarea soluțiilor de cromați alcalini, solubili în apă, cu soluțiile unor săruri ale metalelor grele, separă cromați metalici, greu solubili :

$$CrO_4^{2-} + Ba^{2+} = BaCrO_4 \text{ (galben)};\ CrO_4^{2-} + Pb^{2+} = PbCrO_4 \text{ (galben)};$$

$$CrO_4^{2-} + 2\ Ag^+ = Ag_2CrO_4 \text{ (roșu)}$$

Dicromații greu solubili sînt utilizați drept pigmenți minerali.

Dicromații alcalini și de amoniu sînt utilizați drept oxidanți energici. Astfel, ei oxidează, în mediu acid sau neutru, ionii

I^- la I_2, S^{2-} la S, S(IV) la S(VI), Cl^- la Cl_2 :

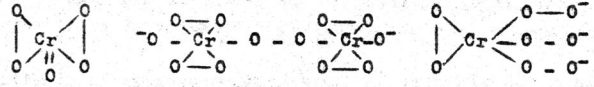
$$K_2Cr_2O_7 + 7\,H_2SO_4 + 6\,KI = Cr_2(SO_4)_3 + 3I_2 + 4K_2SO_4 + 7H_2O\ ;$$

$$K_2Cr_2O_7 + 3\,(NH_4)_2S + H_2O = 2\,Cr(OH)_3 + 3S + 6NH_3 + 2KOH\ ;$$

$$K_2Cr_2O_7 + 14\,HCl_{(conc.)} = 2\,CrCl_3 + 2\,KCl + 3Cl_2 + 7H_2O$$

Molibdaţii şi wolframaţii, mult mai stabili, deci cu caracter oxident foarte slab, sînt reduşi numai de reducători extrem de energici (hidrogen născînd).

Peroxocombinaţii cu M(VI). Peroxocombinaţiile conţinînd gruparea peroxo, -O-O-, sînt caracteristice cromului. Dintre acestea se notează : peroxidul, CrO_5 (albastru); peroxosăruri ca $M^I_3CrO_8$ (roşie) şi $M^I_2Cr_2O_{12}$, cu structurile :



Peroxidul de obţine prin tratarea unui cromat alcalin cu apă oxigenată, în mediu acid, iar peroxosărurile se obţin prin reacţia cromaţilor cu H_2O_2 în mediu alcalin .

Halogenuri şi oxihalogenuri cu M(VI)

In starea de oxidare +VI, molibdenul şi W formează halogenuri simple, MX_6, relativ stabile. In cazul cromului, singura halogenură obţinută, CrF_6, este foarte puţin stabilă. Fluorurile de Mo şi de W , relativ stabile, se obţin prin sinteză din elemente. Spre deosebire de SF_6, ele sînt foarte reactive ; în soluţie apoasă , hidrolizează puternic :

$$2\,MF_6 + 3\,H_2O \rightleftarrows MOF_4 + MO_2F_2 + 6\,HF$$

Clorurile , bromurile şi iodurile sînt mult mai reactive decît fluorurile ; hidroliza lor decurge cu formare de H_2MO_4 :

$$MX_6 + 4H_2O \rightleftarrows H_2MO_4 + 6\,HX$$

8.6. Metale din grupa a VII-B (Mn, Tc, Re)

8.6.1. Caractere generale . In grupa a VII-B se găsesc următoarele metale : mangan (Mn), tehneţiu (Tc)- element radioactiv şi reniu (Re). In structura lor electronică, cei 7 electroni se găsesc plasaţi astfel : doi pe orbitala ns şi 5 pe orbitalele (n-1)d, adică : $(n-1)d^5ns^2$. La atomul de Tc se observă o abatere de la structura periferică ideală, în sensul că în orbita-

-lele 4d se găsesc 6 electroni de valenţă.

Principalele proprietăţi ale metalelor din grupa a VII-B sînt prezentate în tab.8.6.

Tab.8.6.Principalele proprietăţi ale metalelor din grupa a VII-B

Proprietatea	Mn	Tc	Re
Număr atomic	25	43	75
Masă atomică	54,94	/99/	186,2
Structură electronică	/Ar/$3d^5 4s^2$	/Kr/$4d^6 5s^1$	/Xe/$4f^{14} 5d^5 6s^2$
Electronegativitate	1,5	1,9	1,9
Potenţial de ionizare, I_{III}(eV)	33,69	29	26
Potenţial standard de electrod, $\varepsilon^{\circ}_{M^{3+}/M}$	-1,05	-	-
$\varepsilon^{\circ}_{MO_2/M}$	-	+ 0,27	+0,25
Rază atomică (Å)	1,28	1,36	1,38
Rază ionică (Å)	0,46	0,56	0,77
Volum atomic (cm^3/at.g)	7,4	8,6	8,8
Duritate (Mohs)	5,6	-	7,4
Densitate (g/cm^3)	7,4	11,5	20,5
Punct de topire (°C)	1249	2127	3150
Punct de fierbere (°C)	2030	-	5500

Existenţa celor 7 electroni de valenţă face posibilă,ca şi la celelalte grupe secundare, apariţia stării de oxidare maxime +VII.Alături de aceasta, se cunosc,însă, şi stările de oxidare inferioare : +II,+III,+IV,+V,+VI. Stabilitatea stării de oxidare maxime creşte, şi aici, odată cu creşterea numărului atomic Z al metalului : Mn(VII) < Tc(VII) < Re(VII). Astfel, permanganaţii, nestabili,sînt agenţi puternic oxidanţi, în timp ce perrenaţii, ReO_4^-, mult mai stabili, se găsesc şi în natură. Din contra,stările joase de oxidare,şi în special cea minimă, +II, se destabilizează odată cu creşterea numărului atomic :manganul formează compuşii cei mai stabili în stările de oxidare +II şi +IV,în timp ce Tc şi în special Re dau compuşii cei mai stabili în stările superioare de oxidare, +VI şi +VII.

In stările joase de oxidare, compuşii au caracter predominat ionic şi prezintă caracter bazic ;în stările înalte de oxidare,

compuşii cu legături predominant covalente, au caracter acid (M_2O_7). Combinaţiile acestor metale în stări intermediare de oxidare sînt "amfoliţi"redox şi acido-bazici.

Datorită dimensiunilor lor atomice şi ionice foarte apropiate, Tc şi Re se aseamănă foarte mult între ele.

Elementele grupei a VII-B, sînt metale grele, paramagnetice, cu puncte de topire şi de fierbere ridicate.

Numărul lor maxim de covalenţe este 9, dar nu se realizează decît la Re (d^5sp^3). La mangan, se realizează obişnuit n.c.=4-6, în compuşi ca : MnO_4^- (sp^3, d^3s), $[MX_6]^{3-}$ (d^2sp^3).

Chimia manganului se caracterizează, în special, prin proprietăţile redox ale compuşilor săi: compuşii în stări joase de oxidare pot fi uşor oxidaţi la stări superioare şi invers. Aceste modificări ale stărilor de oxidare sînt însoţite şi de schimbarea culorii lor :

$$Mn(II) \underset{\text{reducere}}{\overset{\text{oxidare}}{\rightleftarrows}} MnO_2 \underset{\text{reducere}}{\overset{\text{oxidare}}{\rightleftarrows}} MnO_4^{2-} \underset{\text{reducere}}{\overset{\text{oxidare}}{\rightleftarrows}} MnO_4^-$$

(roz pal) (brun) (verde) (violet)

Din acest punct de vedere, manganul este denumit "cameleon chimic".

8.6.2. Stare naturală. Obţinere. Proprietăţi

Stare naturală. Manganul este frecvent răspîndit în natură sub formă de minerale, în compuşi de Mn(II) şi Mn(IV). Tehneţiul, a cărei existenţă a fost prevăzută de Mendeleev în anul 1871, a fost primul element obţinut pe cale artificială iar reniul este foarte puţin răspîndit.

Cele mai importante minereuri naturale de mangan sînt : piroluzita (MnO_2), braunita (Mn_2O_3), hausmanita (Mn_3O_4), rodocrozita ($MnCO_3$). Mari cantităţi de minereuri de mangan se găsesc în U.S. (Caucaz), India, Brazilia. La noi în ţară, zăcăminte importante de mangan se găsesc la Iacobeni-Vatra Dornei, Cîrlibaba, Breşteni şi în judeţul Timiş. Reniul însoţeşte molibdenul în molibdenita naturală (MoS_2).

Obţinere. Metalele din grupa a VII-B se pot obţine prin reducerea oxizilor cu C sau cu un metal mai activ (Al) sau prin electroliza unor compuşi. Întrucît mari cantităţi de mangan se utilizează în industria metalurgică sub forma aliajului fero-mangan (cu 60-90% Mn şi 6-8% C), se procedează la reducerea amestecului de oxizi, Mn_3O_4 şi Fe_2O_3 pe cale aluminotermică. Nu se supune reducerii cu Al dioxidul de mangan deoarece acesta reacţionează foarte energic (explozie); de aceea, mai întîi se conver-

teşte MnO_2 în Mn_3O_4 :

$$3\ MnO_2 \xrightarrow{800^oC} Mn_3O_4 + O_2$$

şi apoi se supune reducerii cu Al :

$$3\ Mn_3O_4 + 8\ Al = 4\ Al_2O_3 + 9\ Mn$$

In stare pură, manganul se obţine prin electroliza unei soluţii apoase de $MnSO_4$.

Reniul care se acumulează în prafurile volatile ce rezultă la prăjirea concentratelor de Mo, sub formă de Re_2O_7, se extrage cu apă sub formă de $HReO_4$, solubil. Acesta se transformă în săruri alcaline sau de amoniu care se reduc ,în final, cu H_2 la cald :

$$2\ NH_4ReO_4 + 7\ H_2 = 2\ Re + 8\ H_2O + 2\ NH_3$$

Proprietăţi fizice. In stare compactă manganul prezintă aspect cenuşiu, asemănător fierului; tehneţiul şi reniul sînt alb-argintii. Sînt în general metale grele şi dure; reniul este cel mai maleabil. Prin impurificare cu C, N_2, P, S, B, devin casante şi dure. Prezintă puncte de topire şi de fierbere foarte ridicate; sîntmetale paramagnetice, cu valori scăzute ale conductibilităţilor termice şi electrice ; reniul are proprietăţi semiconductoare.

Manganul formează o serie de aliaje, dintre care mai importante sînt :feromanganul şi cele de tipurile Mn-Cr, Mn-Cu, Cu-Mn-Ni etc. Aliajele cu feromangan sînt solicitate în metalurgia fierului ,ca dezoxidanţi şi desulfuranţi ai fontelor şi oţelurilor.

Proprietăţi chimice. In seria tensiunilor, manganul cu ε^o = -1,05 V se găseşte plasat în stînga hidrogenului, în seria tensiunilor, după Al şi înaintea Zn. Aşadar, manganul este suficient de reactiv (reducător), în timp ce Re şi Tc se aseamănă mai curînd cu metalele nobile.

La temperatură obişnuită, metalele, în stare compactă, sînt stabile în aer, reniul chiar pînă la 2000°C. In stare pulverulentă, sînt mai reactive ; prin încălzire îşi pierd luciul şi se acoperă cu o peliculă superficială de oxizi. In aer umed, reniul se transformă în acid perrenic , $HReO_4$:

$$2\ Re + 7/2\ O_2 = Re_2O_7\ ;\ Re_2O_7 + H_2O = 2\ HReO_4$$

Incălzit puternic în aer, manganul se aprinde cu formarea unui amestec de oxizi ($MnO, MnO_2, Mn_2O_3, Mn_3O_4$) ; Re şi Tc dau în aceleaşi condiţii numai oxizii de forma M_2O_7. Manganul pur reacţionează cu

halogenii (cu excepţia iodului) formînd MX_2 ;technetiul dă TcX_4 iar reniul - ReX_7 şi ReX_6.

Manganul pur reacţionează cu apa, la rece, foarte încet; la cald, formează $Mn(OH)_2$ cu degajare de H_2. Reniul nu descompune apa nici la încălzire. Manganul şi Re se combină la cald cu o serie de nemetale ca: S, P, Si, B formînd sulfuri şi o serie întreagă de compuşi interstiţiali.

Avînd potenţialul de reducere suficient de negativ, manganul se dizolvă uşor în acizi minerali, diluaţi, cu formare de săruri de Mn(II) şi degajare de H_2 ; reniul cel mai puţin activ, se dizolvă atît în acizi oxidanţi (HNO_3), cu formare de acid perrenic cît şi în topituri alcaline cu formare de perrenaţi :

$$3\ Re + 7\ HNO_3 = 3\ HReO_4 + 7\ NO + 2\ H_2O$$
$$4\ Re + 4\ NaOH + 7\ O_2 = 4\ NaReO_4 + 2\ H_2O$$

In starea de oxidare 0, metalele formează cu CO metal-carbonili dinucleari de tipul $M_2(CO)_{10}$.

Utilizări Manganul şi reniul se utilizează, în special, sub formă de aliaje. Astfel, aliajele Mn-Fe se folosesc ca dezoxidanţi în elaborarea oţelurilor ; în acelaşi timp aliajul măreşte rezistenţa mecanică a oţelurilor. Aliajul Cu-Mn-Ni, manganin, se utilizează la construcţia rezistenţelor de precizie.

Din aliaje de reniu se confecţionează peniţe pentru stilouri, mult mai dure şi rezistente la coroziune. Reniul metalic şi o serie de compuşi se utilizează drept catalizatori ai unor reacţii din chimia organică.

8.6.3. Combinaţiile metalelor din grupa a VII-B

Variabilitatea stărilor de oxidare ale metalelor conduce la o mare diversitate de combinaţii a căror stabilitate depinde de natura metalului şi de starea lor de oxidare.

Dacă la Mn, starea de oxidare cea mai stabilă este +II (şi +IV, în oxizi), la Tc şi Re ea este +VII. Proprietăţile acido-bazice şi redox ale combinaţiilor lor sînt strîns legate de starea de oxidare a metalului ; stările înalte de oxidare conduc la compuşi cu caracter acid şi, potenţial, oxidant (cazul Mn) în timp ce stările joase de oxidare generează compuşi cu caracter bazic şi proprietăţi reducătoare (în special la Tc şi Re)

8.6.3.1.Combinaţii cu M(II)

În starea de oxidare +II, manganul formează combinaţiile cele mai numeroase şi mai stabile. Combinaţiile binare ale M(II) sînt de regulă, solide cristalizate, în care numărul de coordinare al manganului, în cristale ionice, este 6. Un mare număr de astfel de compuşi sînt solubili în apă; oxidul, MnO, sulfura, MnS, hidroxidul carbonatul şi fosfatul sînt greu solubili. În soluţie apoasă, ionul Mn(II) se află sub forma $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$, de culoare roz-pal.

Oxidul şi hidroxidul prezintă caracter net bazic. Sub acţiunea unor oxidanţi, compuşii cu Mn(II) funcţionează ca reducători trecînd în Mn(IV), Mn(VI) sau Mn(VII).

Oxidul, MnO se obţine prin reducerea oxizilor superiori cu hidrogen : $MnO_2 + H_2 = MnO + H_2O$,

sau prin calcinarea $MnCO_3$, în curent de H_2 sau N_2. Este o pulbere de culoare verde, greu solubilă în apă, cu caracter bazic. Prin dizolvare în acizi, se obţin săruri de Mn^{2+}. În aer se oxidează uşor la Mn(III) : II II, III

$$3\ MnO + 1/2\ O_2 = Mn/Mn_2O_4\ /$$

Hidroxidul, $Mn(OH)_2$, se obţine sub forma unui precipitat alb la tratarea unei sări solubile de Mn^{2+} cu ioni HO^-. Are caracter bazic. Expus în aer umed, se oxidează, trecînd în $MnO_2.XH_2O$, de culoare brună :

$$Mn(OH)_2 + 1/2\ O_2 + X\ H_2O = MnO_2.(X+1)H_2O$$

Săruri de Mn(II). Majoritatea sărurilor manganoase sînt solubile în apă, de culoare slab-roz. În mediu acid, ionul Mn^{2+} este suficient de stabil. Oxidarea este favorizată de creşterea pH-ului ; în mediu alcalin, Mn^{2+} se oxidează la MnO_2.

Halogenurile de Mn(II), MnX_2, se obţin prin metode generale ca : $Mn + Cl_2 = MnCl_2$; $MnO + 2\ HCl = MnCl_2 + H_2O$;

$$MnCO_3 + 2\ HCl = MnCl_2 + H_2O + CO_2 \quad ; \quad MnO_2 + 4HCl = \underset{\downarrow}{MnCl_4} + 2H_2O$$
$$MnCl_2 + Cl_2$$

Cu excepţia fluorurii, greu solubile, celelalte halogenuri sînt solubile şi separă din soluţie sub formă de tetrahidrat: $MnX_4 . 4H_2O$. Prin dizolvare în apă, soluţia capătă un caracter slab acid datorită hidrolizei :

$$MnX_2 + 2\ H_2O \rightleftarrows Mn(OH)_2 + 2\ HX$$

Sulfura de mangan, MnS, greu solubilă, de culoare roz-pal, se obţine prin tratarea unei sări solubile de Mn^{2+} cu sulfură de amoniu. În aer, sulfura capătă o culoare roşu-cărămizie, datorită

oxidării părțiale la $MnO_2 \cdot xH_2O$

Sulfatul de mangan, $MnSO_4 \cdot 7H_2O$, solubil în apă, izomorf cu sulfatul de Fe(II), se obține prin metode generale :

$$MnCO_3 + H_2SO_4 + MnSO_4 + H_2O + CO_2 \uparrow$$

$$MnO + H_2SO_4 + MnSO_4 + H_2O$$

Se utilizează drept pigment în industria textilă.

Azotatul de mangan, $Mn(NO_3)_2$, solubil în apă, separă sub forma hexahidratului. Prin calcinare la 195°C, se descompune cu formare de MnO_2 : $Mn(NO_3)_2 \longrightarrow MnO_2 + 2\ NO_2$

Ionul Mn(II) poate fi oxidat la Mn(VI) sau Mn(VII). Astfel în mediu puternic alcalin, în topitură, oxidarea cu $KClO_3$ conduce la manganat (VI) :

$$3\ MnSO_4 + 2\ KClO_3 + 12KOH = 3\ K_2MnO_4 + 2\ KCl + 3K_2SO_4 + 6H_2O$$

Sub acțiunea unor oxidanți mai energici (PbO_2), ionul Mn(II) se oxidează la Mn(VII) :

$$2\ MnSO_4 + 5\ PbO_2 + 6HNO_3 = 2HMnO_4 + 3Pb(NO_3)_2 + 2\ PbSO_4 + 2\ H_2O$$

Carbonatul de mangan, $MnCO_3$, greu solubil în apă, se obține prin precipitarea ionului Mn^{2+} cu carbonați alcalini :

$$Mn^{2+} + Na_2CO_3 + XH_2O = MnCO_3 \cdot X\ H_2O + 2\ Na^+ \ ;$$

$$Mn^{2+} + 2\ NaHCO_3 = MnCO_3 + CO_2 + H_2O + 2\ Na^+$$

Prin încălzirea lui în aer, se obțin oxizi de mangan :

$$MnCO_3 \xrightarrow{70-330^oC} MnO + CO_2 \ ;\ 3\ MnCO_3 \xrightarrow{t>330^oC} Mn_3O_4 + CO + 2CO_2$$

Combinații complexe cu Mn(II) . Ionul Mn^{2+}, cu configurația periferică $3d^5$, cu rol de acid Lewis, formează o serie de combinații complexe cu n.c.=4-6 . De exemplu : $[MnI_4]^{2-}$ (sp^3), $[MnI_6]^{4-}$, $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$, $[Mn(C_2O_4)_3]^{4-}$ (d^2sp^3)

8.6.3.2. Combinații cu M(III) și M(IV)

Combinații cu M(III). Combinațiile cu M(III) sînt mai puțin stabile, manifestînd caracter slab oxidant. În soluție apoasă, hidrolizează cu formarea unui oxi-hidroxid care apoi disproporționează :

$$2\ Mn^{3+} + 4\ H_2O = 2\ MnO(OH) + 6\ H^+$$

$$2\ MnO(OH) = MnO_2 + Mn(OH)_2$$

Oxidul și hidroxidul de Mn(III) prezintă caracter bazic foarte slab. Dintre halogenuri se cunosc numai MnF_3 și $MnCl_3$

ultime foarte nestabilă. Mai stabile sînt combinaţiile complexe de forme : $[MnX_6]^{3-}$, $[MnX_4]^{-}$. Combinaţiile cu Re(III) , mai stabile decît la mangan, au o mare tendinţă de a polimeriza.

Oxidul, Mn_2O_3, de culoare neagră, se obţine prin încălzirea MnO_2 la 800°C. Se găseşte în natură sub numele de braunit.

Hidroxidul, $Mn(OH)_3$, de culoare neagră, precipită la alcalinizarea soluţiilor de Mn(III), dar care în prezenţa oxigenului din aer, se oxidează la $MnO_2.XH_2O$.

Săruri cu Mn^{3+}. Sînt puţin stabile. În mediu acid, prezintă caracter oxidant, iar în soluţie neutră hidrolizează cu formarea $MnO_2.xH_2O$.

Combinaţiile complexe ale Mn(III) se obţin relativ uşor prin oxidarea compuşilor de Mn(II) cu O_2 în prezenţa unor liganzi ca : CN^-, X^-, acac etc. În acest caz, sub acţiunea liganzilor are loc o micşorare a valorii $\mathcal{E}^\circ_{Mn^{3+}/M}$, astfel încît ionul Mn^{2+} să fie oxidat chiar de către oxigenul molecular. Dintre complecşii cu Mn(III), notăm : $[MnCl_5]^{2-}$, $[Mn(SO_4)_2]^{-}$, $[Mn(CN)_6]^{3-}$, $[Mn(acac)_3]^{0}$.

Combinaţii cu M(IV). În starea de oxidare +IV, se cunosc puţine combinaţii la Mn şi Re. Dintre acestea, se remarcă în primul rînd dioxidul de mangan, MnO_2 , cel mai stabil compus cu Mn(IV), halogenurile, MX_4 (puţin stabile) şi o serie de combinaţii complexe.

Combinaţiile cu M(IV) se remarcă prin amfoterismul oxizilor şi prin creşterea caracterului reducător în seria : Mn(IV) < Tc(IV) < Re(IV).

Dioxidul de mangan, MnO_2, este în condiţii obişnuite, o combinaţie stabilă a manganului. Apare şi în natură (piroluzită) şi are o compoziţie nestoechiometrică. Se poate obţine fie prin oxidarea compuşilor cu Mn(II) sau Mn(III) fie prin reducerea celor ce conţin Mn(VI) sau Mn(VII):

$$Mn(OH)_2 + 1/2\ O_2 + XH_2O = MnO_2.(X+1)H_2O\ ;$$

$$2\ KMnO_4 + 3\ K_2SO_3 + H_2O = 3\ K_2SO_4 + 2\ MnO_2 + 2\ KOH$$

Se prezintă sub forma unei pulberi de culoare brun-neagră, greu solubil în apă. Prin calcinare, la diferite temperaturi, se obţin oxizi de mangan inferiori :

$$2\ MnO_2 \xrightarrow{530^\circ C} Mn_2O_3 + 1/2O_2\ ;\ 3\ Mn_2O_3 \xrightarrow{940^\circ C} 2Mn_3O_4 + 1/2\ O_2\ ;$$

$$2\ Mn_3O_4 \xrightarrow{1000^\circ C} 6\ MnO + O_2$$

Pe această bază , dioxidul de mangan se utilizează ca adaos în

sticlă ,pentru oxidarea compuşilor cu S şi Fe care colorează sticla în nuanţe închise.Are, de asemenea ,acţiune catalitică:de exemplu,favorizează descompunerea apei oxigenate şi a cloratului de potasiu. In stare hidratată, $MnO_2.XH_2O$, este mult mai reactiv.Din punct de vedere acido-bazic, are caracter amfoter:cu acizii formează săruri de Mn(IV), iar cu bazele formează manganaţi (IV) :

$$MnO_2 + 4HCl = MnCl_4 + 2H_2O \quad ; \quad MnO_2 + 2KOH_{topit} = K_2MnO_3 + H_2O$$

Din punct de vedere redox,dioxidul de mangan poate funcţiona atît ca oxidant cît şi ca reducător :

$$MnO_2 + H_2O_2 + H_2SO_4 = MnSO_4 + 2\,H_2O + O_2 \ (\text{oxidant}) ;$$

$$MnO_2 + 1/2\ O_2 + 2KOH = K_2MnO_4 + H_2O \ (\text{reducător}).$$

Pe baza caracterului său oxidant, MnO_2 este utilizat ca depolarizant în pilele uscate de tip Leclanché.

Trioxidul de dimangan, Mn_2O_3 poate fi redat şi ca oxid cu caracter salin ,$Mn^{II}Mn^{IV}O_3$ ($MnO.MnO_2$), deci un metamanganit (IV) de mangan(II), sarea acidului ipotetic, H_2MnO_3 (acid metamanganic).Pe de altă parte,oxidul salin Mn_3O_4 poate fi considerat ca : $2MnO.MnO_2$ sau $Mn^{II}_2Mn^{IV}O_4$, deci un ortomanganat(IV) de Mn(II), sarea acidului ipotetic, H_4MnO_4, acid ortomanganic.Cert este că la tratarea Mn_3O_4 cu acid azotic,se obţine alături de o sare de Mn(II) şi MnO_2 :

$$Mn^{II}_2/Mn^{IV}O_4/ + 4\,HNO_3 = 2\,Mn^{II}(NO_3)_2 + MnO_2 + 2\,H_2O$$

Dioxidul de mangan are multiple utilizări,ca de exemplu:agent oxidant într-o serie de sinteze anorganice şi organice,depolarizant în pilele galvanice, materie primă pentru prepararea manganaţilor şi permanganaţilor.

Săruri cu Mn(IV). Sărurile cu Mn(IV) sînt mai puţin stabile decît MnO_2. Astfel disulfatul de mangan, $Mn(SO_4)_2$, de culoare brună, obţinut prin oxidarea $MnSO_4$ cu $KMnO_4$ în mediu acid,

$$3\,MnSO_4 + 2KMnO_4 + 8H_2SO_4 = 5\,Mn(SO_4)_2 + K_2SO_4 + 8H_2O$$

hidrolizează uşor în soluţie apoasă, cu formarea $MnO_2.xH_2O$

Halogenurile, MnX_4 (X=F,Cl) sînt de asemenea nestabile şi se descompun cu formare de MnX_2 şi X_2.

Starea de oxidare +IV apare,în schimb,într-o serie de combinaţie complexe ,relativ stabile, ca : $[MnX_6]^{2-}$, $[Mn(CN)_6]^{2-}$, paramagnetice, cu μ= 3,87 M.B., corespunzător existenţei a 3 electroni necuplaţi.

8.6.3.3.Combinaţii cu M(VI) şi M(VII)

Combinaţiile cu M(VI) sînt de tipul: oxizilor ,MO_3(M=Tc,Re), halogenurilor, MX_6(M=Tc,Re), oxoacizilor ,H_2MO_4 (M=Mn,Tc,Re)- neizolaţi, oxosărurilor, $M_2^IMO_4$ şi combinaţiilor complexe, $[Re(CN)_8]^{2-}$.

Trioxizii, MO_3,se cunosc la Tc şi Re. Trioxidul de reniu se obţine prin reducerea Re_2O_7 cu Re metalic :

$$3\ Re_2O_7 + Re = 7\ ReO_3$$

Prin topirea ReO_3 în hidroxizi alcalini,în absenţa aerului,se obţin renaţi (VI),greu de izolat :

$$ReO_3 + 2\ NaOH = Na_2ReO_4 + H_2O$$

Manganaţi(VI) şi renaţi(VI). Manganaţii se obţin prin topirea MnO_2 cu baze sau carbonaţi alcalini,în prezenţa aerului :

$$MnO_2 + 2\ KOH + 1/2\ O_2 = K_2MnO_4 + H_2O$$

Manganaţii sînt compuşi de culoare verde; cei de Na^+ şi K^+ sînt solubili în apă iar manganatul de bariu este greusolubil. Manganaţii sînt stabili numai în soluţii puternic bazice; în soluţii acide, neutre sau slab alcaline,suferă uşor un proces de dismutaţie :

$$3\ K_2MnO_4 + 2\ H_2O \underset{HO^-}{\overset{H^+}{\rightleftharpoons}} 2\ KMnO_4 + MnO_2 + 4\ KOH$$

Din punct de vedere redox, manganaţii manifestă atît caracter oxidant cît şi caracter reducător (dominant fiind cel oxidant);

$$K_2MnO_4 + 4\ KI + 4\ H_2SO_4 = MnSO_4 + 3K_2SO_4 + 2I_2 + 4H_2O \quad \text{(oxidant)};$$

$$2\ K_2MnO_4 + Cl_2 = 2\ KMnO_4 + 2KCl \quad \text{(reducător)}.$$

Renaţii se obţin prin topirea Re sau a ReO_2 în alcalii,în prezenţa oxidanţilor :

$$2\ Re + 4\ NaOH + 3\ O_2 = 2\ Na_2ReO_4 + 2H_2O$$

Renaţii manifestă tendinţa pronunţată de a se oxida la perrenaţi.

Manganaţii şi renaţii constituie intermediari importanţi în obţinerea combinaţiilor cu M(VII).

8.6.3.4.Combinaţii cu M(VII)

La starea de oxidare +VII se cunosc următorii compuşi :oxizi M_2O_7, halogenuri, MX_7 (M=Tc,Re), oxoacizi,HMO_4 -izolabili numai la Tc şi Re, oxosăruri, M^IMO_4 (permanganaţi, pertechnetaţi şi perrenaţi). Stabilitatea compuşilor cu M(VII) creşte în seria : $Mn < Tc < Re$ .In cazul manganului, compuşii prezintă caracter puternic oxidant.

Oxizii, M_2O_7. Heptaoxidul de dimangan, Mn_2O_7, se obţine prin

tratarea $KMnO_4$ (în stare solidă) cu H_2SO_4 concentrat, la -20°C :

$$2\ KMnO_4 + H_2SO_4 = Mn_2O_7 + K_2SO_4 + H_2O$$

În aceste condiţii, se prezintă sub forma unui lichid uleios, de culoare verde închis, stabil numai până la 0°C. Încălzit la t>10°C explodează, cu descompunere după reacţia: $Mn_2O_7 \longrightarrow 2\ MnO_2 + 3/2 O_2$; manifestă deci un puternic caracter oxidant.

Oxizii Tc_2O_7 şi Re_2O_7, mult mai stabili, se obţin prin arderea metalelor în oxigen.

Toţi oxizii M_2O_7 au caracter de anhidridă; prin dizolvare în apă, formează oxoacizii corespunzători: $M_2O_7 + H_2O = 2\ HMO_4$; $HMnO_4$ - acid permanganic, violet; $HTcO_4$ - acid pertechnetic-roşu şi $HReO_4$ - acid perrenic - incolor.

Oxo-acizi şi oxo-săruri cu M(VII). Dintre oxoacizi, cel mai nestabil este acidul permanganic, $HMnO_4$. Anionii respectivi prezintă structură tetraedrică.

Acidul permanganic şi permanganaţii. Acidul permanganic se obţine, numai în soluţie, prin dizolvarea anhidridei, Mn_2O_7, în apă, la temperaturi coborîte. Este un acid monoprotic tare, cu caracter puternic oxidant. La temperaturi mai ridicate, se descompune după schema :

$$2\ HMnO_4 = 2\ MnO_2 + 3/2\ O_2 + H_2O$$

Sărurile lui, permanganaţii, de culoare violetă, se obţin prin oxidarea combinaţiilor manganului în stări de oxidare inferioare :

$$2\ MnSO_4 + 5PbO_2 + 6HNO_3 = 2HMnO_4 + 2\ PbSO_4 + 3\ Pb(NO_3)_2 + 2H_2O\ ;$$

$$2\ K_2MnO_4 + Cl_2 = 2\ KMnO_4 + 2\ KCl\ ;$$

$$3\ K_2MnO_4 + 2\ H_2O \underset{HO^-}{\overset{H^+}{\rightleftharpoons}} 2\ KMnO_4 + MnO_2 + 4\ KOH$$

Permanganatul de sodiu este uşor solubil în apă; cei de K^+, Rb^+ şi Cs^+ prezintă o solubilitate mai mică. Prin încălzire, se descompun astfel:

$$2\ KMnO_4 \xrightarrow{200^oC} K_2MnO_4 + MnO_2 + O_2$$

Permanganaţii sînt utilizaţi drept oxidanţi energici în practica chimică. În funcţie de pH-ul mediului de reacţie, ionul MnO_4^-, ca oxidant, poate funcţiona astfel :

mediu acid : $MnO_4^- + 5e^- + 8H^+ = Mn^{2+} + 4H_2O$; $\mathcal{E}^o = +1,51$ V;

mediu neutru: $MnO_4^- + 3e^- + 2H_2O = MnO_2 + 4HO^-$; $\mathcal{E}^o = +1,23$ V ;

mediu bazic: $MnO_4^- + e^- = MnO_4^{2-}$; $\mathcal{E}^o = +0,56$ V.

Deci produşii de reducere a ionului MnO_4^- depind de natura mediului de reacţie. Astfel, în mediu acid, oxidează Fe^{2+} la Fe^{3+}, S(IV) la S(VI), S^{2-} la S(VI), ionul MnO_4^- reducîndu-se la Mn(II) :

$$2\ KMnO_4 + 10\ FeSO_4 + 8H_2SO_4 = 2MnSO_4 + 5Fe_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 8H_2O;$$

$$2\ KMnO_4 + 5K_2SO_3 + 3H_2SO_4 = 6K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 3H_2O\ ;$$

In mediu neutru, ionul MnO_4^-, ca oxidant se reduce la MnO_2 :

$$3\ MnSO_4 + 2KMnO_4 + 2H_2O = 5MnO_2 + K_2SO_4 + 2H_2SO_4\ ;$$

$$2\ KMnO_4 + 3K_2SO_3 + H_2O = 3K_2SO_4 + 2MnO_2 + 2KOH$$

In mediu bazic, ionul MnO_4^- se reduce la manganat, MnO_4^{2-} :

$$2\ KMnO_4 + K_2SO_3 + 2\ KOH = 2\ K_2MnO_4 + K_2SO_4 + H_2O$$

Datorită caracterului oxidant, permanganaţii sînt utilizaţi ca decoloranţi în industria textilă şi a materiilor grase (uleiuri, grăsimi), în medicină ca antiseptici, la sterilizarea apei, ca reactiv în volumetria redox (permanganometrie).

8.7. Metale din grupa a VIII-B

8.7.1. Generalităţi

Grupa a VIII-B conţine 9 elemente tranziţionale constituite în trei triade : fier (Fe) -cobalt (Co) - nichel (Ni) ; ruteniu (Ru) - rhodiu (Rh) - paladiu (Pd) ; osmiu (Os) -iridiu (Ir) - platina (Pt). Cele trei triade de elemente fac parte din prima, a doua respectiv, a treia serie de elemente tranziţionale, în structura cărora electronul suplimentar faţă de configuraţia electronică a elementelor din grupa a VII-B, se plasează în continuare pe orbitalele (n-1)d, cu n=4,5,6.

Astfel, structurile electronice ale atomilor în stare fundamentală, sînt următoarele :

Fe:/Ar/$3d^6 4s^2$; Co:/Ar/$3d^7 4s^2$; Ni:/Ar/$3d^8 4s^2$;

Ru: /Kr/$4d^7 5s^1$; Rh:/Kr/$4d^8 5s^1$; Pd:/Kr/$4d^{10} 5s^0$;

Os:/Xe/$4f^{14} 5d^6 6s^2$; Ir:/Xe/$4f^{14} 5d^7 6s^2$; P+:/Xe/$4f^{14} 5d^9 6s^1$.

Sublinierile de mai sus indică abaterile de la structura periferică ideală.

Fierul se aseamănă mai curînd pe orizontală, cu elementele vecine, Co şi Ni. De aceea, Fe, Co şi Ni formează aşa numita "familie a fierului", cu unele asemănări privind proprietăţile lor.

Aceleaşi tipuri de relaţii unesc şi celelalte două traide

de elemente : Ru-Rh-Pd şi Os-Ir-Pt, care formează familia platinei (metale platinice). Totuşi metalele platinice se aseamănă mai mult pe verticală, în cadrul diadelor : Ru-Os, Rh-Ir şi Pd-Pt .

Elementele grupei a VIII-B sînt metale tranziţionale. Existenţa celor 8,9 sau 10 electroni de valenţă ar trebui să genereze, cel puţin teoretic, toate stările de oxidare începînd cu +I şi terminînd cu starea maximă +X. In realitate, starea de oxidare maximă egală cu numărul electronilor de valenţă nu se realizează la nici un element din grupă. Numai Os şi Ru formează compuşi în starea de oxidare maximă +VIII , egală cu nimărul grupei şi numai cu elementele puternic electronegative (MF_8 şi MO_4) .

In familia fierului se întîlnesc stările de oxidare +II şi +III , şi numai la Fe , şi +VI. In diada Rh-Ir, starea de oxidare maximă este +VI (numai la Ir), în timp ce Pd şi Pt dau compuşi în stările de oxidare +II, +III şi +IV.

Elementele din familia fierului prezintă o reactivitate moderată care variază conform seriei : Fe > Co > Ni. Prin valorile potenţialelor standard de reducere, ele se plasează , în seria tensiunilor, în stînga hidrogenului.

Metalele din familia platinei sînt practic inerte (metale nobile) avînd potenţiale de reducere pozitive ce le plasează în dreapta hidrogenului.

In consecinţă, metalele din familia fierului formează combinaţii cu un caracter predominant ionic, în timp ce metalele platinice dau compuşi cu caracter predominant covalent.

Electrovalenţa cationilor nu depăşeşte cifra 4+. Gradul de covalenţă creşte cu creşterea stării de oxidare şi cu creşterea electronegativităţii metalului.

Elementele din grupa a VIII-B prezintă o tendinţă ridicată de a forma combinaţii complexe în care numărul de coordinaţie al atomului central este 4 şi 6 şi numai excepţional, 7 şi 8.

Atît pe orizontală cît şi pe verticală, odată cu creşterea numărului atomic, proprietăţile generale ale elementelor se modifică progresiv. De exemplu, razele atomice , volumele atomice, punctele de topire şi de fierbere (cu unele excepţii) cresc cu creşterea lui Z (deşi volumele atomice, în general mici, nu cresc sensibil odată cu creşterea lui Z).

Existenţa electronilor necuplaţi în orbitalele d explică formarea ionilor simpli şi complecşi foarte variat coloraţi, cu proprietăţi optice şi magnetice interesante.

Afinitatea acestor metale faţă de oxigen scade în triade de la stînga la dreapta. În schimb ,afinitatea faţă de sulf creşte de la stînga la dreapta. Prin aceasta,elementele grupei a VIII-B,în special,triada Ni-Pd-Pt se aseamănă cu elementele din grupa a I-B.

O proprietate comună acestor elemente este capacitatea lor de a adsoarbe hidrogen formînd hidruri interstiţiale şi,deci, de a funcţiona drept catalizatori de hidrogenare. De asemenea, Fe,Co şi Ni şi unele metale platinice, formează cu monoxidul de carbon, carbonili metalici cu multiple utilizări în practică.

8.7.2.Metale din familia fierului

8.7.2.1.Caractere generale

In structura electronică a elementelor tranziţionale din familia fierului, Fe,Co şi Ni, se evidenţiază existenţa a 2 electroni plasaţi în orbitalul ns şi 6,7 respectiv 8 electroni în orbitalele $(n-1)d$, astfel :

$Fe: 3d^6 4s^2$; $Co: 3d^7 4s^2$; $Ni: 3d^8 4s^2$

Principalele proprietăţi ale acestor metale sînt prezentate în tabelul 8.7.

Tab.8.7.Principalele proprietăţi ale metalelor din familia fierului

Proprietate	Fe	Co	Ni
Număr atomic	26	27	28
Masa atomică	55,84	55,93	58,7
Structură electronică	$/Ar/3d^6 4s^2$	$/Ar/3d^7 4s^2$	$/Ar/3d^8 4s^2$
Electronegativitate	1,83	1,88	1,91
Potenţial de ionizare, I_{II}(eV)	16,18	17,05	18,15
Stări de oxidare	+II,+III, +VI	+II,+III	+II, +III
Potenţial standard de electrod $E^\circ_{M^{2+}/M}$	-0,44	-0,27	-0,25
Raza atomică (Å)	1,26	1,34	1,35
Raza ionică (Å)	0,80	0,85	0,89
Volumul atomic (cm^3/at,g)	7,1	6,7	6,7
Densitate (g/cm^3)	7,9	8,7	8,9
Duritate (Mohs)	4,5	5,5,	5,0
Punct de topire (^oC)	1535	1480	1455
Punct de fierbere (^oC)	2735	3100	2840

Elementele din familia fierului sînt metale tranziţionale caracterizate prin raze atomice şi ionice cît şi volume atomice mici, durităţi relativ mari, densităţi şi puncte de topire şi de fierbere ridicate. Prezintă stări de oxidare variabile, cuprinse între +II şi +VI (ultima numai la Fe). Fierul formează combinaţiile cele mai stabile la starea de oxidare +III, iar Co şi Ni - la starea de oxidare +II. În consecinţă, compuşii cu Fe(II) prezintă caracter reducător iar cei cu Co(III) şi în special cu Ni(III) -caracter oxidant. Prin proprietăţile lor chimice, fierul se aseamănă cu cromul iar Ni se apropie de proprietăţile zincului. După valorile potenţialelor de reducere, ele au o reactivitate moderată, fierul fiind cel mai reducător.

În starea de oxidare joasă, +II, compuşii de tipul oxizilor şi hidroxizilor prezintă caracter bazic (slab) ; aceiaşi compuşi la starea de oxidare +III manifestă caracter amfoter.

Cationii acestor metale manifestă o mare tendinţă de a forma combinaţii complexe tera- şi hexacoordinate. Remarcabilă este stabilitatea complecşilor cu Co(III).

Spre deosebire de metalele tranziţionale ce le precede în prima serie de tranziţie, Fe, Co şi Ni nu manifestă o tendinţă accentuată de a forma oxoanioni ; doar fierul se întîlneşte sub formă de ferit, $\left[Fe^{III}O_2\right]^-$ şi ferat, $\left[Fe^{VI}O_4\right]^{2-}$, ultimul fiind foarte puţin stabil.

8.7.2.2. Stare naturală. Obţinere. Proprietăţi

Stare naturală. Fierul este metalul greu cel mai răspîndit în natură, alcătuind 4,7 % din scoarţa terestră; în ordinea abundenţei, el este al 4-lea element din scoarţa terestră. Apare, în general sub formă de compuşi ; fierul nativ apare în meteoriţi. Principalele minerale de fier sînt : Fe_2O_3 -hematita, Fe_3O_4 -magnetita, $Fe_2O_3.xH_2O$ -limonita, $FeCO_3$- siderita, FeS_2-pirita, De asemenea, fierul mai apare sub forma unor săruri solubile în apele minerale cît şi în organismul vegetal şi animal (fierul constituie, printre altele, componentul mineral al hemoglobinei).

Cobaltul, foarte puţin răspîndit în natură, apare mai ales sub formă de sulfuri şi arseniuri, ca : $CoAs_2$, smaltina, CoAsS-cobaltina. Nichelul, mult mai răspîndit decît cobaltul, apare sub formă de sulfuri : NiS-milerita, NiAs-etc.

Obţinere. Fierul se utilizează în tehnică mai ales sub formă aliajelor cu carbonul şi alte metale (fonta, oţelul, oţeluri

aliate. De aceea în cazul fierului există metode pentru elaborarea aliajelor dar şi pentru obţinerea metalului în stare pură.

Obţinerea fontei. Fonta, aliaj al fierului cu carbonul, se obţine în industria metalurgică, prin reducerea oxizilor de fier cu C şi CO în nişte cuptoare verticale, numite furnale. Acestea au o înălţime de 25-30 m şi diametre ce pot atinge 6-10 m.

Minereurile de fier se îmbogăţesc, în prealabil, prin diferite procedee, apoi sînt aduse sub forma uşor reductibilă de oxizi.

Furnalul, a cărei secţiune este redată în fig.8.1. are forma a două trunchiuri de con unite prin baza lor comună şi este construit din material refractar îmbrăcat într-o manta metalică. În furnal se introduce, prin bunkerul de alimentare (1) mai întîi cocs (C) şi apoi straturi consecutive de minereu de fier şi de fondant (acid, cînd minereul conţine gangă bazică şi bazic-cînd minereul conţine gangă acidă). De la partea inferioară, prin arderea cocsului, temperatura atinge 1800°C, iar sus, amestecul gazos care este evacuat, are temperatura de 300-400°C.

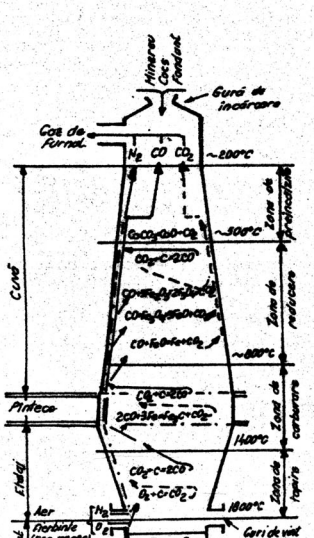


Fig.8.1.
Secţiune printr-un furnal cu precizarea reacţiilor care au loc: 1-gură de evacuare; 2-Evacuarea gazului de furnal ($CO+CO_2+N_2$); 3-admisia aerului fierbinte; 4-gură de scurgere pentru fontă; 5-gură de vînt; 6-gură de scurgere pentru zgură

Minereul, întîlnind gazele fierbinţi, este uscat (zona de preîncălzire); temperatura creşte de la 200 la 500°C. Încă de la 400°C începe reducerea oxizilor de fier de către CO care urcă la partea superioară a furnalului. Monoxidul de carbon se formează în zona de reducere (1500-1800°C). Fierul format, în stare solidă şi cu aspect spongios, coboară la partea inferioară a furnalului şi ajunge în zona de carburare (1400-1800°C)

In această zonă are loc formarea fazei principale din fontă, cementita (Fe_3C) - o soluție solidă, cînd fierul, la temperatura de 1200°C, se topește în contact cu carbonul (fierul pur se topește la 1535°C în timp ce eutecticul de 4,3% C și 95.7% Fe se topește la 1150°C).

Fonta topită se scurge pe la partea inferioară iar deasupra ei se acumulează zgura lichidă care protejează fonta împotriva oxidării. Zgura rezultată ($CaO.SiO_2.Al_2O_3$) se folosește la fabricarea cimentului sau în alte scopuri. Gazele evacuate pe la partea superioară conțin 30% CO și se folosesc în caupere pentru preîncălzirea aerului.

In furnalele electrice care utilizează temperatura arcului voltaic pentru reducerea oxizilor de fier cu cărbune, reacțiile se desfășoară cu o viteză mai mare decît în furnalele obișnuite.

Fonta este, așadar, un aliaj Fe-C cu un conținut în C ce variază între 1,7 și 5%. Ea poate fi folosită ca atare (fontă de turnătorie) sau la elaborarea oțelului.

Elaborarea oțelului. Oțelurile se deosebesc de fontă prin conținutul mai mic în C precum și în alte elemente (Si,S,Mn etc). Oțelurile se obțin din fontă prin reducerea conținutului de elemente străine ,prin oxidarea acestora cu aer. In acest scop se utilizează mai multe procedee.

a. Procedeul Bessemer (convertizor Bessemer) constă în trecerea aerului prin fonta topită pînă la arderea impurităților. In acest scop, se folosește un cuptor sub formă de pară ce poate bascula în jurul axei orizontale; fig.8.2. Cuptorul este căptușit cu material refractar și este prevăzut la partea inferioară cu orificii pentru admisia gazului. Prin oxidare, sulful trece în SO_2, manganul în Mn_3O_4 etc. In același timp are loc și oxidarea parțială a fierului. Pentru reducerea oxizilor de fier formați, se adaugă în topitură fero-siliciu, sub acțiunea căruia au loc reacțiile :

$$2\,FeO + Si = 2\,Fe + SiO_2\ ;$$
$$FeO + Mn = Fe + MnO$$

Fig.8.2.
Convertizor Bessemer pentru elaborarea oțelului

In procedeul Bessemer, căptuşeala convertizorului este acidă şi deci nu se pot prelucra fontele bogate în fosfor.

b. Procedeul Thomas. In acest procedeu, căptuşeala convertizorului este bazică şi deci se pot prelucra şi fonte fosforoase, cînd fosforul este trecut sub formă de fosfaţi de calciu şi magneziu. Zgura obţinută se utilizează ca îngrăşămînt. Prin acest procedeu nu se poate, însă, elimina sulful.

c. Procedeul Siemens-Martin foloseşte un cuptor cu vatră, căptuşit cu material refractar bazic sau acid, după natura fontei prelucrate. Arderea impurităţilor din fontă se realizează cu oxigenul din aerul care circulă deasupra metalului topit cît şi cu oxigenul din oxizii de fier adăugaţi fontei sub formă de fier vechi sau minereuri ca atare. Temperatura înaltă necesară menţinerii metalului în stare topită se realizează prin arderea deasupra topiturii a unui amestec de gaz combustibil (gaz de generator) şi oxigen

d. Procedeul electric permite obţinerea unui oţel superior ce nu este impurificat de gazele de ardere. Pe această cale se obţin oţelurile speciale.

Obţinerea Fe, Co şi Ni în stare pură . Fierul pur se obţine prin calcinarea oxalatului, carbonatului sau azotatului de fier urmată de reducerea oxizilor de fier cu H_2. Fierul chimic pur se obţine prin descompunerea termică a carbonilului de fier, $Fe(CO)_5$, sau prin electroliza sărurilor sale, în soluţie apoasă.

Obţinerea Co şi Ni din minereurile naturale implică o serie de procese foarte laborioase. Astfel, în cazul cobaltului, prelucrarea minereurilor naturale conduce la obţinerea Co_2O_3, care în final este redus cu carbon:

$$2\ Co_2O_3 + 3\ C = 4\ Co + 3\ CO_2$$

Purificarea metalelor obţinute prin reducere chimică se realizează prin electroliză.

La noi în ţară, industria siderurgică este în continuă dezvoltare. Astfel, la combinatele siderurgice de la Galaţi, Hunedoara, Reşiţa, Vlăhiţa, Oţelul Roşu, Tîrgovişte, Iaşi, Călăraşi, se fabrică fontă, oţeluri, laminate din fontă, oţeluri speciale etc.

Proprietăţi fizice In stare compactă, sînt metale cenuşiu-argintii. Fierul prezintă 4 modificaţii alotropice, dintre care cele α ($t < 906^oC$), β (metastabilă) şi δ ($1400-1530^oC$) cristalizează în

rețeaua c.c.i. iar forma γ(906-1400°C), în rețeaua c.c.f. Cobaltul și nichelul prezintă numai două modificații cristaline. Formele δ și β-Fe sînt paramagnetice iar cea α-Fe este feromagnetică.

Toate cele trei metale posedă proprietăți mecanice și rezistență superioare : ele pot fi laminate, trefilate, matrițate în condiții bune. Duritatea lor este mijlocie, iar densitatea (7,9-8,9) le situează în rîndul metalelor grele. Sînt greu fuzibile iar valorile conductibilităților termice și electrice sînt de 4-6 ori mai mici decît cele ale argintului.

Prezintă proprietatea de a forma aliaje, cu proprietăți foarte variate cum sînt : oțelurile inoxidabile (V-2A, Cr-Ni-Fe-C), aliaje magnetice (Co-Ni-Fe), aliaje antiacide (Cr-Ni-Fe-C).

Cobaltul se remarcă prin capacitatea de a forma aliaje dure, rezistente la temperaturi înalte, cum este steelitul (Co-W-Cr-C) utilizat la confecționarea cuțitelor de strung. Nichelul este un component valoros al aliajelor pentru rezistențe electrice.

Proprietăți chimice

Metalele din familia fierului prezintă o reactivitate medie. Prin valorile negative, mici, ale potențialelor de reducere, ele se plasează în stînga hidrogenului, în seria tensiunilor, ocupînd pozițiile dintre crom și staniu.

In condiții obișnuite și în absența umidității, ele nu reacționează nici cu oxidanții energici. In aer umed, fierul se oxidează, trecînd în FeO(OH), componentul principal al ruginei, care este de fapt un oxid hidratat :

$$4\ Fe + 2\ H_2O + 3\ O_2 = 2\ Fe_2O_3.H_2O$$

Incălzite în aer, la temperatura de 600-1000°C, metalele se transformă în oxizi : Fe_2O_3, Co_3O_4, NiO. De asemenea, reacționează la încălzire (mai ales în stare fin divizată) cu celelalte nemetale (X_2, S, C, Si, P, As, Sb) formînd halogenuri, FeX_3, CoX_2, NiX_2, sulfuri, MS, sau compuși interstițiali (M_3C, M_2Si, M_2P). Nitrurile lor nu se obțin pe cale directă ci prin încălzirea metalelor în prezența amoniacului gazos la temperaturi ridicate.

Metalele descompun, la cald, vaporii de apă, cu degajare de hidrogen :

$$3\ Fe + 4\ H_2O \underset{}{\overset{t<570^{\circ}C}{\rightleftharpoons}} Fe_3O_4 + 4H_2 ;\quad Fe + H_2O \underset{}{\overset{t>570^{\circ}C}{\rightleftharpoons}} FeO + H_2$$

Absorb cantități apreciabile de hidrogen cu formarea unor hidruri interstițiale, ceea ce explică utilizarea lor drept catalizatori

de hidrogenare (în special Ni).

Fiind reducători mai energici decît hidrogenul, metalele se dizolvă în acizi minerali cu degajare de H_2; nichelul reacţionează cu acizii minerali numai la încălzire. Metalele se pasivează însă în acid azotic concentrat ; fierul se pasivează şi în acid sulfuric concentrat. Metalele sînt relativ stabile faţă de acţiunea bazelor ;la un pH destul de ridicat, fierul se dizolvă cu formare de feriţi (FeO_2^-).

Metalele formează cu CO carbonili metalici mononucleari, $Fe(CO)_5$, $Ni(CO)_4$ sau dinucleari, $Co_2(CO)_8$.

Utilizări.Metalele din familia fierului prezintă multiple utilizări,fierul constituind baza întregii tehnici moderne.Ele se folosesc în special sub formă de aliaje ca :fonta,oţelul,oţelurile aliate, dar şi sub formă de compuşi ,ca de exemplu : $FeSO_4$-reducător în chimie, oxizi metalici (Fe_2O_3, Co_3O_4)-pigmenţi minerali, $CoCl_2$ -higrometru chimic etc.

8.7.2.3.Combinaţiile fierului,cobaltului şi nichelului

În combinaţii, aceste metale prezintă stările de oxidare +II,+III şi +VI(ultima numai la Fe).Cele mai stabile combinaţii sînt cele cu Fe(III), Co(II) şi Ni(II). Combinaţiile cu Fe(II), nestabile, prezintă caracter reducător, iar cele cu Co(III) şi Ni(III) cît şi cele cu Fe(VI), prezintă caracter puternic oxidant.

8.7.2.3.1.Combinaţii cu M(II)

Oxizii, MO, se obţin fie prin calcinarea,în absenţa aerului, a oxalaţilor sau a carbonaţilor,fie prin reducerea oxizilor superiori :

$$Fe_2O_3 + H_2 \underset{(negru)}{=2FeO} + H_2O \; ; \; CoCO_3 \underset{(cenuşiu)}{=} CoO + CO_2$$

$$NiC_2O_4 \underset{(verde)}{=} NiO + CO + CO_2$$

Oxizii sînt pulberi colorate, solubile în acizi dar insolubile în apă şi alcalii,prezentînd caracter bazic. Se cunosc şi oxizi micşti : $FeO.Cr_2O_3$ (cromit) ; $CoO.Al_2O_3$ ($CoAl_2O_4$) cunoscut sub numele de albastru lui Thénard ; $CoO.ZnO$ ($CoZnO_2$) -verdele lui Rinman. Formarea oxizilor micşti coloraţi serveşte la identificarea zincului şi aluminiului în chimia analitică calitativă.

Hidroxizii, $M(OH)_2$, se obţin prin precipitarea ionilor M^{2+} cu baze solubile. Hidroxidul feros, $Fe(OH)_2$, de culoare alb-verde,

precipită din soluţie numai în absenţa aerului, deoarece este foarte nestabil (reducător) şi se oxidează uşor la $Fe(OH)_3$ -roşu :

$$2\ Fe(OH)_2 + 1/2\ O_2 + H_2O = 2\ Fe(OH)_3$$

Toţi hidroxizii sînt greu solubili, cu caracter slab bazic, care scade în seria : Fe> Co> Ni, hidroxidul de cobalt (roz) fiind amfoter :

$$Co(OH)_2 + 2H^+ = Co^{2+} + 2H_2O \ ; \ Co(OH)_2 + 2HO^- = [Co(OH)_4]^{2-}$$

Stabilitatea termică a hidroxizilor urmează seria : Fe < Co < Ni .

Săruri cu M^{2+}. Sărurile cu Fe^{2+} sînt uşor solubile în apă, cu reacţie acidă datorită hidrolizei. Carbonatul, $FeCO_3$ şi fosfatul, $Fe_3(PO_4)_2$, sulfura ,sînt greu solubile.

În soluţie apoasă, ionii M^{2+} apar sub formă de acvo-complecşi: $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$, de culoare verde deschis; $[Co(H_2O)_6]^{2+}$, roz şi $[Ni(H_2O)]^{2+}$, verde. Sărurile anhidre au culori diferite de cele ale acvo-complecşilor : cele de fier sînt incolore, cele cu Co^{2+} - albastre iar cele de nichel sînt galbene. Combinaţiile cu Fe^{2+}, nestabile, au tendinţa de a se oxida la Fe^{3+}.

Halogenurile, MX_2 , se obţin prin metode generale (cu excepţia sintezei care la fier conduce la FeX_3). Sînt solubile în apă (cu excepţia celor FeF_2 şi NiF_2) cu tendinţa de a hidroliza :

$$MX_2 + H_2O \rightleftarrows M(OH)X + HX$$

Din soluţie apoasă, halogenurile separă sub formă de hidraţi cu 6 molecule de apă. Una dintre cele mai importante halogenuri este $CoCl_2$, care în funcţie de numărul moleculelor de apă de hidratare, prezintă culori diferite, ce face posibilă utilizarea ei drept higrometru chimic :

n H_2O	0	1	1,5	2	4	6
Culoare	albastru deschis	albastru violet	albastru violet închis	roz violet	roşu	roz

În prezenţa unui exces de ioni X^-, formează halogenuri complexe, de tipul $[MX_4]^{2-}$.

Sulfuri, MS şi MS_2. Sulfurile MS precipită la tratarea sărurilor solubile de M(II) cu sulfură de amoniu. Toate sînt de culoare neagră, greu solubile în apă. Disulfura, FeS_2 apare şi în natură sub numele de pirită şi serveşte ca materie primă în obţinerea acidului sulfuric.

Sulfaţi simpli şi sulfaţi dubli. Sulfaţii simpli, MSO_4 sînt substanţe izomorfe, solubile în apă din care separă sub formă de cristalohidraţi cu 7 H_2O. Se obţin prin metode generale şi prezintă multiple utilizări (sulfatul feros, calaican, se utilizează drept pigment mineral şi la purificarea apei). Cu sulfaţii alcalini şi de amoniu, formează sulfaţi dubli ,dintre care cel mai important este sarea Mohr, $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2.6H_2O$, utilizat ca reducător în volumetria redox.

Dintre celelalte săruri cu M(II) notăm azotaţii, $M(NO_3)_2$, bicarbonaţii, $M(HCO_3)_2$, sulfocianurile (uşor solubili în apă) şi carbonaţii neutri, MCO_3, cianurile, $M(CN)_2$ şi oxalaţii, MC_2O_4 - compuşi greu solubili. In cazul carbonaţilor, este interesant echilibrul carbonat neutru ⇄ bicarbonat :

$$M(HCO_3)_2 \rightleftarrows MCO_3 + CO_2 + H_2O$$

care este folosit în diferite scopuri practice.

Combinaţii complexe cu M(II). In starea de oxidare +II se cunosc numeroase combinaţii complexe care fac parte din următoarele tipuri :

-amoniacaţi, $[M(NH_3)_6]^{2+}$, nestabili ;
-acido-complecşi, $[MX_4]^{2-}$, $[M(CN)_4]^{2-}$, $[M(CN)_6]^{4-}$ etc
-complecşi chelaţi : $[M(C_2O_4)_2]^{2-}$, $[Ni(Dmgl)_2]^{0}$ etc.

Dintre aceştia se remarcă ionul $[Fe(CN)_6]^{4-}$, foarte stabil corespunzător acidului hexacianoferat(III) sau acidul fero-cianhidric, $H_4[Fe(CN)_6]$. Acest anion complex formează cu o serie de metale divalente şi trivalente, printre care şi cu Fe^{3+}, compuşi greu solubili, cum este $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ - precipitat albastru, albastru de Berlin ,utilizat la identificarea Fe^{3+}.

Complexul nichelului (II) cu dimetilglioxima, $[Ni(Dmgl)_2]^{0}$, care se obţine la tratarea unei sări solubile de Ni(II) cu Dmgl, în soluţie bazică, se utilizează, de asemenea, în scopuri analitice, la identificarea şi dozarea gravimetrică a nichelului.

8.7.2.3.2. Combinaţii cu M(III) şi M(VI)

Combinaţiile cu M(III) sînt caracteristice fierului ,le cobalt se cunosc puţine săruri simple cu Co(III) ,dar complecşii cu Co(III) sînt foarte numeroşi (şi mai stabili). In consecinţă, combinaţiile simple cu Co(III) şi Ni(III) ,nestabile, prezintă caracter oxidant.

Oxizii, M_2O_3 şi M_3O_4. Trioxidul de difer, Fe_2O_3 -pulbere roşie, se obţine prin arderea fierului în O_2 sau prin calcinarea

hidroxidului feric :

$$2\,Fe + 3/2\,O_2 = Fe_2O_3 \;;\; 2\,Fe(OH)_3 \xrightarrow{t^\circ} Fe_2O_3 + 3\,H_2O$$

Oxizii Co_2O_3 (pulbere cafenie) și Ni_2O_3 (pulbere neagră) se obțin prin calcinarea azotaților la 350-400°C :

$$2\,M(NO_3)_2 \longrightarrow M_2O_3 + 4\,NO_2 + 1/2\,O_2$$

Toți oxizii sînt greu solubili în apă, cu caracter bazic mai slab decît oxizii de forma MO. Prin dizolvare în acizi, formează săruri cu M(III). Stabilitatea lor termică scade în seria : Fe > Co > Ni ; Ni_2O_3 este cel mai nestabil, avînd caracter oxidant pronunțat.

Oxizii salini de forma M_3O_4 prezintă structură spinelică, $M^{II}M^{III}_2O_4$, de tipul feritelor, $M(MO_2)_2$, ce pot fi considerați săruri ale acidului ipotetic, $HFe^{III}O_2$, acid feric :

$$4\,FeO \xrightarrow{t>570^\circ C} Fe_3O_4 + Fe$$

Hidroxizii. $M(OH)_3$, se obțin prin tratarea ionilor M^{3+} cu hidroxizi alcalini sau de amoniu sau prin oxidarea hidroxizilor inferiori :

$$Fe^{3+} + 3\,HO^- = Fe(OH)_3 \text{ (precipitat roșu)} ;$$

$$2\,Ni(OH)_2 + Cl_2 + 2NaOH = 2Ni(OH)_3 + 2\,NaCl$$
(negru)

$$2\,Co(OH)_2 + H_2O + 1/2\,O_2 = 2\,Co(OH)_3 \text{ (precipitat brun)}$$

Hidroxizii, $M(OH)_3$, greu solubili în apă, sînt baze mai slabe decît $M(OH)_2$. Hidroxidul de fier prezintă și proprietăți slab acide, dizolvîndu-se în alcalii concentrate cu formare de hidroxo-complecși:

$$Fe(OH)_3 + KOH = K[Fe(OH)_4]$$

Săruri cu M(III). In soluție apoasă, ionii M^{3+} apar sub formă de acvo-complecși, $[M(H_2O)_6]^{3+}$, colorați mai intens decît în cazul ionilor M^{2+} ; sărurile cu Fe^{3+}, relativ stabile în soluție apoasă, suferă, însă, procesul de hidroliză, cu reacție acidă:

$$FeX_3 + 2H_2O \rightleftarrows Fe(OH)_2X + 2\,HX$$

Față de reducători puternici, ca I^-, ionul Fe^{3+} funcționează ca oxidant : $Fe^{3+} + I^- \underset{OH^-}{\overset{H^+}{\rightleftarrows}} Fe^{2+} + 1/2\,I_2$

Halogenurile MX_3 se obțin prin sinteză din elemente (FeX_3), sau prin dizolvarea metalelor, oxizilor sau hidroxizilor în hidracizii corespunzători. La Co și Ni, ele se obțin mai ales prin oxidarea halogenurilor inferioare. In stare de vapori, trihalogenurile dimerizează cu formarea speciilor M_2X_6 cu structură asemănă-

toare Al_2Cl_6. Cea mai importantă halogenură este $FeCl_3$, delicvescentă, solubilă în apă. Formează o serie de hidraţi de culori diferite (galben-roşu), în funcţie de numărul moleculelor de apă. Iodura ferică, FeI_3, nu se poate izola datorită acţiunii reducătoare a ionului I^- : $FeI_3 = FeI_2 + I/2\ I_2$.

Halogenurile de Co(III) prezintă o stabilitate redusă. Ele se obţin prin electroliza unor săruri cu Co(II).

Sulfurile, M_2S_3 sînt greu solubile în apă. În cazul fierului, ea se obţine prin topirea FeS cu S elementar sau prin precipitarea ionilor Fe^{3+} cu sulfură de amoniu.

Sulfaţi simpli şi dubli. Aceştia se obţin, în cazul fierului, prin metode generale. Sulfatul feric separă sub formă de cristalohidraţi : $Fe_2(SO_4)_3.nH_2O$, cu n=6 şi 9. Prin electroliza unei soluţii apoase de $CoSO_4$ în H_2SO_4 40% se formează cristalohidratul $Co_2(SO_4)_3.18\ H_2O$, stabil numai în stare solidă ; în soluţie apoasă se descompune cu degajare de O_2.

Din amestecuri ale sulfaţilor simpli cu sulfaţi alcalini sau de amoniu, separă sulfaţi dubli de tipul alaunilor : $M^IM^{III}(SO_4)_2.12H_2O$, utilizaţi ca mordanţi în industria textilă şi ca reactivi în chimie.

Dintre celelalte săruri, azotaţii, $M(NO_3)_3$, sulfocianurile, $M(SCN)_3$ sînt săruri solubile ; cianurile nu sînt cunoscute - mai stabile fiind cianurile complexe.

Combinaţii complexe cu M(III). Se cunosc numeroase combinaţii complexe ale acestor metale în starea de oxidare +III, cu n.c. egal cu 6. De remarcat că ionul Co(III) se stabilizează prin formare de complecşi. Principalele tipuri de combinaţii complexe sînt :

-hidroxo-complecşi : $[M(OH)_4]^-$ şi $[M(OH)_6]^{3-}$;

-amino-complecşi, deosebit de stabili în cazul cobaltului: $[Co(NH_3)_6]^{3+}$, $[Co(en)_3]^{3+}$ etc ;

-complecşi cu liganzi micşti : $Na_2[Fe(CN)_5NO].2H_2O$;

-chelaţi cu liganzi ca : acac, EDTA, ionul oxalat : $[Fe(acac)_3]^0$, $[Fe(C_2O_4)_3]^{3-}$, $[Fe(EDTA)H_2O]^-$;

-acido-complecşi : $[MX_6]^{3-}$, $[M(CN)_6]^{3-}$, $[M(NO_2)_6]^{3-}$.

Dintre combinaţiile complexe ale Fe(III), mai importante sînt : -Hexacianoferatul(III) de potasiu, $K_3[Fe(CN)_6]$, denumit impropriu fericianură de potasiu, sarea acidului fericianhidric, $H_3[Fe(CN)_6]$. Sarea de potasiu se obţine prin oxidarea ferocianurii de potasiu cu clor :

$$2\ K_4[Fe(CN)_6] + Cl_2 = 2\ K_3[Fe(CN)_6] + 2\ KCl$$

Se prezintă sub forma unei pulberi cristaline, de culoare roşie, solubilă în apă, foarte toxică. Se utilizează ca oxidant :

$$2\ [Fe(CN)_6]^{3-} + H_2O_2 + 2\ HO^- = 2\ [Fe(CN)_6]^{4-} + O_2 + H_2O\ ,$$

şi le identificarea ionului $Fe(II)$ cu care formează un precipitat albastru (albastru de Turnbul), $Fe_3[Fe(CN)_6]_2$;

-Nitroprusiatul de sodiu, $Na_2[Fe(CN)_5NO].2H_2O$, reactiv pentru identificarea ionului HS^- ;

-Hexanitrocobaltiatul trisodic, $Na_3[Co(NO_2)_6]$, solubil în apă, dar care formează cu ionul K^+, un compus greu solubil de forma : $Na_2K[Co(NO_2)_6]$.

Combinaţii cu Fe(VI). Fierul, în starea de oxidare +VI apare numai sub formă de oxoanioni, FeO_4^{2-} (ferat(VI)), de structură tetraedrică. Feraţii se obţin prin oxidarea metalului sau a unor compuşi de fier în mediu puternic bazic :

$$Fe_2O_3 + 3\ KNO_3 + 4\ KOH = 2\ K_2FeO_4 + 3KNO_2 + 2\ H_2O$$

Feraţii sînt săruri ale acidului ipotetic, H_2FeO_4, neizolabil. Anionul prezintă culoarea slab-roz. In soluţie apoasă se descompune uşor, cu degajare de oxigen, funcţionînd ca oxidant energic:

$$2\ K_2FeO_4 + 2\ NH_3 = 2\ KFeO_2 + N_2 + 2KOH + 2\ H_2O$$

Din soluţia unui ferat alcalin, solubil, la adăugare de $BaCl_2$, precipită $BaFeO_4$, greu solubil.

8.7.3. Metale platinice

8.7.3.1. Caractere generale

Triadele Ru-Rh-Pd şi Os-Ir-Pt din grupa a VIII-B formează familia metalelor platinice datorită faptului că proprietăţile lor sînt asemănătoare, iar în natură apar împreună, mai ales în stare nativă, sub forma mineralului complex numit "mină platinică". Asemănări mai pronunţate între aceste elemente se observă, însă, pe verticală, adică în cadrul diadelor : Ru-Os, Rh-Ir şi Pd-Pt.

In privinţa structurii lor electronice, se observă că orbitalele de valenţă ns, cu excepţia Os şi Ir, sînt incomplet ocupate cu electroni iar paladiul nu conţine nici un electron în orbitalul 5s :

Ru: $/Kr/4d^7 5s^1$; Rh: $/Kr/4d^8 5s^1$; Pd: $/Kr/4d^{10} 5s^0$;

Os: $/Xe/4f^{14} 5d^6 5s^2$; Ir: $/Xe/4f^{14} 5d^7 6s^2$; Pt: $/Xe/4f^{14} 5d^9 6s^1$.

Caracteristica cea mai importantă a acestor metale este valoarea pozitivă a potenţialelor standard de electrod, care contrastează cu valorile negative ale aceluiaşi parametru din familia fierului. Aceasta indică rezistenţa lor la oxidare şi, în consecinţă, caracterul lor slab reducător. In adevăr, aceste metale apar în natură mai ales în stare nativă, cu tendinţa de a se alia împreună formînd granule sau pepite ce constituie mina platinică. Toate sînt metale grele, relativ dure, cu conductibilităţi termice şi electrice bune , cu puncte de topire şi de fierbere ridicate.

Si aceste metale prezintă stări de oxidare variabile, cuprinse între +I şi +VIII. Stările de oxidare cele mai comune sînt : +II, +III (Rh şi Ir); +II ,+IV (Pd şi Pt), +VI,+VIII (Ru şi Os).

Starea de oxidare maximă, +VIII ,întîlnită la Ru şi Os apare numai în compuşi cu elemente puternic electronegative : RuX_8, OsO_4 şi prezintă legături cu caracter pronunţat covalent. De asemenea, ele au o tendinţă pronunţată de a forma combinaţii complexe.

8.7.3.2. Stare naturală. Obţinere. Proprietăţi

Stare naturală. Obţinere. Elementele platinice apar în natură în stare liberă, sub formă de granule sau pepite, împreună cu mici cantităţi de Fe, Cu, Au, Pb. In pepite, predomină platina; rodiul este cel mai puţin răspîndit.

Metodele de extragere a metalelor platinice sînt variate dar foarte laborioase. Astfel, în cazul minereurilor pe bază de sulfuri de Cu şi Ni, cu un conţinut redus în metale platinice, acestea se topesc cu un amestec de var, cocs şi nisip şi apoi se prelucrează într-un convertizor. "Mata" de sulfură de Cu şi Ni rezultată este tratată cu Na_2SO_4, cînd ,în stratul superior, se obţine amestecul de $Na_2S + Cu_2S$ iar în stratul inferior- NiS. Prin electroliza soluţiei obţinute prin dizolvarea matei în H_2SO_4, metalele platinice, împreună cu Au şi Ag, se concentrează în nămolul anodic. Separarea metalelor platinice se realizează apoi pe baza comportării lor diferite faţă de o serie de reactivi.

Proprietăţi. In stare compactă, metalele platinice sînt alb-argintii iar în stare de pulbere prezintă nuanţe închise. Densităţile lor sînt mari (12-22,6), osmiul fiind cel mai greu metal. Sînt metale dure. Ruteniul şi osmiul sînt casante iar iridiul, deşi dur, se prelucrează destul de bine. Dintre ele ,Pt, Pd şi Rh au plasticitatea cea cea mai mare, platina ocupînd poziţia a 4-a în seria celor mai ductile şi maleabile. Formează o serie de aliaje, între

ele sau cu alte metale (Ag,Au, Ta),cu duritate,rezistenţă chimică şi elasticitate ridicate.Astfel, aliajele Pt-Rh şi Pd-Rh se utilizează la fabricarea termoelementelor necesare măsurării temperaturilor inalte (1200-1600°C),la confecţionarea vîrfurilor de peniţe pentru stilouri, electrozilor de bujii, siguranţelor şi contactelor electrice.

Proprietăţi chimice , Prin valorile pozitive ale potenţialelor standard, metalele platinice se caracterizează printr-o reactivitate redusă. Sînt metale nobile, fiind foarte rezistente faţă de agenţii chimici. Dintre ele,Ru,Os şi Ir sînt cele mai inerte,nefiind atacate nici de apa regală. Rhodiul, paladiul şi platina se dizolvă în apă regală iar paladiul este singurul care se dizolvă şi în acid azotic.

Afinitatea lor faţă de oxigen scade în perioadă cu creşterea numărului atomic ; afinitatea faţă de sulf creşte în acelaşi sens. La temperaturi ridicate, se combină cu halogenii formînd halogenuri de tipul MX_n, cu n=2...8 ;halogenurile MX_8 se obţin numai pentru X=F şi M=Ru şi Os.

Ruteniul şi osmiul pot fi solubilizaţi în topitură alcalin-oxidantă, cu amestec $Na_2O_2 + Na_2CO_3 + NaCl$.

Paladiul posedă proprietatea remarcabilă de a absoarbe mari cantităţi de hidrogen gazos formînd hidruri interstiţiale. Pe această proprietate se bazează utilizarea lui drept catalizator de hidrogenare. O serie de metale platinice formează cu CO carbonili metalici mononucleari, $Ru(CO)_5$, $Os(CO)_5$, dinucleari, $Rh_2(CO)_8$ sau polinucleari, $Ir_4(CO)_{12}$.

8.7.3.3.Combinaţiile metalelor platinice

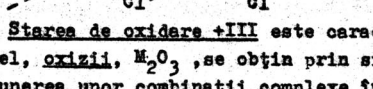
Starea de oxidare +II, este caracteristică platinei şi paladiului ;platina formează combinaţii simple ,mai stabile,în timp ce paladiul formează,în aceeaşi stare de oxidare, mai curînd combinaţii complexe mai stabile decît cele simple.

Se cunosc astfel, oxizii, MO, hidroxizii, $M(OH)_2$, halogenurile ,MX_2 şi o serie de combinaţii complexe tetracoordinate (dsp^2) Dintre acestea , mai importante sînt halogenurile simple şi complexe. La paladiu se cunoaşte numai PdF_2 şi $PdCl_2$. Ele se obţin prin sinteză din elemente,la cca.500°C. Sînt compuşi greu solubili în apă dar uşor solubili în hidracizi cu formare de combinaţii complexe : $PdCl_2 + 2\ HCl = H_2[PdCl_4]$.

Clorura paladoasă este redusă uşor de o serie de reducători. Importantă este reacţia de reducere a $PdCl_2$, în soluţie apoasă, cu CO, cu depunere de Pd metalic, reacţie utilizată în detecţia CO din noxe:

$$PdCl_2 + CO + H_2O = Pd + 2\,HCl + CO_2$$

Halogenurile sînt săruri cristalizate, de culoare brun-roşie, delicvescente în aer umed. Clorura paladoasă prezintă o reţea spaţială formată din lanţuri infinite de grupări $PdCl_4$ plane :



Starea de oxidare +III este caracteristică Rh şi Ir (mai ales). Astfel, oxizii, M_2O_3, se obţin prin sinteză directă sau prin descompunerea unor combinaţii complexe în prezenţa Na_2CO_3 :

$$2\,Rh + 3/2\,O_2 \xrightarrow{600^oC} Rh_2O_3 \text{ (pulbere cafenie)} ;$$

$$6\,K_2[IrCl_6] + 11Na_2CO_3 = 3\,Ir_2O_3 + 12KCl + 22NaCl + 11CO_2 + Cl_2$$

Oxizii sînt pulberi cenuşii, insolubile în apă.

Hidroxizii, $M(OH)_3$, precipită din soluţiile sărurilor simple sau complexe la tratare cu ioni HO^-. Sînt greu solubili în apă, dar solubili în acizi cu formarea sărurilor de M^{3+}.

Săruri simple şi complexe. Halogenurile, MX_3, se obţin prin sinteză din elemente sau prin tratarea hidroxizilor cu hidracizii corespunzători. Prin dizolvarea lor în exces de HX se obţin halogeno-complecşi de tipul $[MX_6]^{3-}$, cu structură octaedrică (d^2sp^3).

Sulfaţii se pară sub forma cristalohidraţilor : $Rh_2(SO_4)_3 \cdot 14H_2O$ şi $Ir_2(SO_4)_3 \cdot 12H_2O$.

Starea de oxidare +IV este întîlnită la majoritatea metalelor platinice dar este mai frecventă la Pt, Ir, Ru şi Pd (în special în combinaţii complexe). Astfel, dioxizii, MO_2, greu solubili în apă, sînt în general amfoteri. Cel mai stabil este PtO_2; la osmiu, el disproporţionează uşor. Paladiul şi rhodiul dau oxizi hidrataţi. Dintre aceştia se remarcă PtO_2 cu proprietăţi amfotere interesante :

$$PtO_2 + 6\,HCl = H_2[PtCl_6] + 2\,H_2O ;$$

$$PtO_2 + 2\,NaOH + 2\,H_2O = Na_2[Pt(OH)_6] .$$

Hidroxizii, $M(OH)_4$, de asemenea amfoteri, sînt caracteristici platinei şi iridiului. Astfel, $Pt(OH)_4$ se obţine prin

tratarea acidului hexacloroplatinic cu NaOH :

$$H_2[PtCl_6] + 6\ NaOH = Pt(OH)_4 + 6\ NaCl + 2\ H_2O$$

Dintre sărurile cu M(IV) , mai importante sînt halogenurile simple şi complexe. Cel mai uşor se obţin halogenurile de platină, PtX_4, prin sinteză directă,la cald. Tetraclorura de platină, $PtCl_4$, este o substanţă cristalizată, solubilă în apă. În prezenţa unui exces de HCl formează acidul hexacloroplatinic, $H_2[PtCl_6]$.

Starea de oxidare +VI caracteristică Ru,Os şi în mai mică măsură la Ir şi Pt, se întîlneşte în compuşi de tipul : halogenurilor (RuF_6, OsF_6, IrF_6, PtF_6), oxizilor (PtO_3, IrO_3) şi compuşilor oxigenaţi de tipul rutenaţilor, $M^I_2RuO_4$, de culoare roşie şi a osmiaţilor, $M^I_2OsO_4$, de culoare violetă.

Hexahalogenurile de Os hidrolizează printr-un mecanism de disproporţionare :

$$2\ OsF_6 + 6\ H_2O \rightleftarrows OsO_4 + OsO_2 + 12\ HF$$

Rutenaţii şi osmiaţii se obţin prin dezagregarea alcalin-oxidantă a metalelor sau a dioxizilor :

$$Ru + 3\ KNO_3 + K_2CO_3 = K_2RuO_4 + 3\ KNO_2 + CO_2$$

$$OsO_2 + 2\ KOH + KNO_3 = K_2OsO_4 + KNO_2 + H_2O$$

Rutenaţii şi osmiaţii sînt stabili numai în soluţii alcaline,din care separă sub forma de cristalohidraţi cu 2 H_2O. Prin oxidarea blîndă a rutenatului de potasiu cu Cl_2 se obţine perrutenatul de potasiu, de culoare galbenă; oxidarea energică conduce la RuO_4:

$$K_2RuO_4 + 1/2Cl_2 = KRuO_4 + KCl \ ;\ K_2RuO_4 + Cl_2 = RuO_4 + 2KCl$$

Starea de oxidare +VII este caracteristică ruteniului,în compuşi conţinînd anionul RuO_4^- (perrutenat), de culoare neagră.Perrutenaţii se obţin prin oxidarea rutenaţilor. În mediu alcalin ,ei trec în rutenaţi iar aceştia din urmă, în mediu acid,disproporţionează asemănător manganaţilor (VI) :

$$4\ KRuO_4 + 4\ KOH = 4\ K_2RuO_4 + 2\ H_2O + O_2 \ ;$$

$$3\ K_2Ru^{VI}O_4 + 4\ HCl = 2\ KRu^{VII}O_4 + Ru^{IV}O_2 + 4\ KCl + 2\ H_2O$$

Starea de oxidare +VIII este caracteristică Ru şi Os, care formează compuşi ca RuO_4, OsO_4, RuF_8, OsF_8. Tetraoxizii sînt substanţe volatile,toxice .Tetraoxidul de osmiu este utilizat drept oxidant şi catalizator într-o serie de sinteze fine cum este obţinerea cortizonului.

8.8.Metale din grupa a I-B

În grupa a I-B se găsesc următoarele metale tranziționale : cuprul (Cu), argint (Ag) și aur (Au).

8.8.1.Caractere generale

Atomii metalelor din grupa a I-B se caracterizează prin aceea că în structura electronică periferică, orbitalele (n-1)d sînt complet ocupate cu electroni iar în orbitalul ns se găsește un singur electron : $(n-1)d^{10}ns^1$.

Și în cazul acestor metale, la formarea legăturilor chimice, atomii pot participa și cu electroni de pe orbitalele d. În acest fel,în afara stării de oxidare +I, comună tuturor atomilor lor,ele pot forma compuși și în stări de oxidare superioare, +II și +III. Din acest punct de vedere, elementele acestei grupe sînt singurele din sistemul periodic care prezintă o stare de oxidare superioară numărului grupei din care fac parte.

În tabelul 8.8. se prezintă principalele proprietăți ale metalelor din grupa a I-B.

Tab.8.8.Principalele proprietăți ale metalelor din grupa a I-B

Proprietate	Cu	Ag	Au
Număr atomic	29	47	79
Masă atomică	63,54	107,8	196,9
Structură electronică	/Ar/$3d^{10}4s^1$	/Kr/$4d^{10}5s^1$	/Xe/$4f^{14}5d^{10}6s^1$
Electronegativitate	1,9	1,95	2,3
Stări de oxidare	+I,+II,+III	+I,+II	+I,+II, +III
Potențial de ionizare (eV); I_I	7,72	7,57	9,22
II_{II}	20,29	21,48	20,5
Potențial standard de electrod (V); $\mathcal{E}^o_{M^+/M}$	+0,52	+0,8	+1,68
$\mathcal{E}^o_{M^{2+}/M}$	+0,34	+1,39	-
Raze atomică (Å)	1,27	1,44	1,44
Raza ionică (Å); r_{M^+}	0,96	1,26	1,37
Volum atomic (cm^3/at.g)	7,1	10,3	10,2
Densitate (g/cm^3)	8,96	10,5	19,3
Duritate	2,5	2,7	2,5
Punct de topire (°C)	1083	960,8	1063
Punct de fierbere(°C)	2595	2210	2970

După valorile pozitive ale potențialelor standard de electrod, care situează aceste metale, în seria tensiunilor, înaintea hidrogenului, Cu, Ag și Au fac parte din categoria metalelor seminobile (Cu) respectiv nobile (Ag, Au), avînd o reactivitate mult mai mică decît metalele tranziționale din celelalte grupe secundare.

Compușii cei mai stabili corespund Cu(II), Ag(I) și Au(III). Spre deosebire de metalele alcaline, care au, de asemenea un singur electron în orbitalul ns, metalele din grupa a I-B au raze atomice și ionice foarte mici ceea ce explică tendința lor mare de a deforma învelișul electronic al anionilor cu care vin în contact. In consecință, ele dau naștere la legături chimice cu un caracter mai mult sau mai puțin covalent ceea ce explică insolubilitatea multor compuși (oxizi, hidroxizi, unele halogenuri, sulfuri etc).

Ca și celelalte metale tranziționale, și ele au tendința pronunțată de a forma combinații complexe în cele trei stări de oxidare. Complecșii respectivi prezintă geometri diferite : digonală, sp, $[CuCl_2]^-$; trigonală, sp^2 ($[CuCl_3]^{2-}$) sau plan-pătrată, dsp^2 ($[Cu(NH_3)_4]^{2+}$, $[AuCl_4]^-$ etc.

Toate sînt metale grele dar cu durități mici. Remarcabile sînt, la aceste metale, plasticitatea și conductibilitățile termice și electrice. Prezintă puncte de topire și de fierbere, în general, ridicate.

Reactivitatea metalelor, destul de redusă, scade în seria : Cu > Ag > Au. Astfel, cuprul se oxidează la temperaturi ridicate în timp ce aurul este foarte rezistent față de agenții chimici.

Ionii M^+ sînt diamagnetici iar cei M^{2+} sînt paramagnetici.

8.8.2. Stare naturală. Obținere. Proprietăți

Stare naturală. Cuprul se găsește destul de rar în natură. Obișnuit, el se află sub formă combinată, mai ales ca sulfuri, oxizi și carbonați în minereuri naturale, cum sînt : $CuFeS_2$ (calcopirita), Cu_2S (calcosina), Cu_2O (cuprit), $CuCO_3.Cu(OH)_2$ (malachit), $2CuCO_3.Cu(OH)_2$ (azurit) etc. Aurul și argintul, existente de asemenea, în cantități mici (10^{-7} respectiv 10^{-5}%), mai ales în stare liberă, aproape constant împreună, formează zăcăminte de aur nativ sau însoțesc minereurile de sulfuri, polisulfuri sau seleniuri neferoase, ca : Ag_2S (argentita), $PbS+Ag_2S$ (galena argentiferă), $AuAgTe_4$ (silvanita) etc.

Obținere. Metalele din grupa a I-B se obțin, în principiu, prin două procedee:

a.Procedeul pirometalurgic,ce se aplică,în special,la obţinerea cuprului şi argintului ;

b.Procedeul hidrometalurgic (pentru Ag şi Au)

Procedeul pirometalurgic.Cuprul se obţine în majoritatea cazurilor din minereuri de sulfuri complexe.In acest scop,minereurile se supun,în prealabil, unor operaţii de concentrare (flotaţie) în vederea îmbogăţirii în component util.

Intr-o primă fază, concentratul de cupru se supune unei prăjiri oxidative :

$$2\ CuFeS_2 + O_2 \xrightarrow{t^o} Cu_2S + 2\ FeS + SO_2 + ...$$

Printre produşii de reacţie mai apar şi CuO, Fe_2O_3 etc. In momentul cînd, prin prăjire, conţinutul de sulf a fost micşorat pînă la raportul S/Cu=1:1,produsul de reacţie se supune topirii cu adaos de cocs şi, cînd este necesar, de fondant (SiO_2) în cuptoare speciale. Prin topire, oxidul de cupru (CuO) format în procesul prăjirii,trece în Cu_2S iar FeO trece în zgură (ca silicat):

$$2\ CuO + FeS + SiO_2 = Cu_2S + FeSiO_3 + CO$$

In urma topirii, se formează un strat inferior de "mată cuproasă " care conţine Cu_2S şi restul de FeS netransformată şi un strat superior format din zgură. Mata cuproasă cu un conţinut de 30-50% Cu se prelucrează apoi în convertizoare de tip Bessemer,în care mata cuproasă,în stare topită,amestecată cu un fondant,este străbătută de un curent de aer,cînd are loc oxidarea FeS la FeO, ultimul component trecînd în zgură :

$$2\ FeS + 3O_2 = 2\ FeO + 2SO_2\ ;\ FeO + SiO_2 = FeSiO_3$$

Urmează oxidarea unei părţi de Cu_2S ; oxidul cupros, Cu_2O, format reacţionează energic cu Cu_2S, neoxidată,pînă cînd toată cantitatea de cupru este trecută în stare metalică:

$$2\ Cu_2S + 3\ O_2 = 2Cu_2O + 2SO_2\ ;\ 2\ Cu_2O + Cu_2S = 6Cu + SO_2$$

Se obţine astfel cuprul brut, cu un conţinut de 96-98%, care se rafinează prin electroliză cu anod solubil.

Argintul se obţine prin procedeul Parkes.In acest scop,concentratele de galenă argentiferă se supun unei prăjiri oxidative şi apoi unei reduceri,cînd se obţine un amestec Pb-Ag,insolubil în fază solidă. Amestecului i se adaugă 1-2% zinc metalic care este miscibil cu plumbul numai la temperaturi mai ridicate decît 935°C. Sub această temperatură, zincul separă ca o spumă în care se află înglobată toată cantitatea de Ag sub formă de cristale mixte.Prin

topirea oxidativă a acestui aliaj, la 750°C, zincul trece în ZnO, care se îndepărtează, iar argintul brut se rafinează prin electroliză cu anod solubil

b. Procedeul hidrometalurgic. Pentru obținerea cuprului, concentratele de cupru sau deșeurile cuprifere se tratează cu diferiți reactiv cum este H_2SO_4, care solubilizează cuprul. Din soluțiile rezultate, metalul poate fi extras prin cementare (reducere) cu Fe metalic, dioxid de sulf sau prin reducere catodică. În ultimul timp se utilizează cu mare eficiență procedeul biologic care se bazează pe capacitatea unor microorganisme de a extrage cuprul cît și alte metale din minereuri sărace (cu un conținut sub 0,2% Cu).

Pentru obținerea Au și Ag se folosește metoda cianurării. În cazurile cînd Ag și Au se găsesc fin dispersate în roca silicioasă, acestea se concasează foarte fin și se tratează apoi cu o soluție de NaCN 0,1-0,2% (sau KCN), sub agitare și în prezența unui curent de aer. Au loc reacțiile :

$$2\,Ag + 4\,KCN + H_2O + 1/2\,O_2 = 2\,K[Ag(CN)_2] + 2KOH\ ;$$

$$2\,Au + 4\,KCN + H_2O + 1/2\,O_2 = 2\,K[Au(CN)_2] + 2KOH$$

Cînd minereul conține sulfuri, metalele se dizolvă conform reacției :

$$Ag_2S + 4\,KCN = 2\,K[Ag(CN)_2] + K_2S$$

După filtrarea nămolului format din roca silicioasă, din soluție, Ag și Au se separă prin reducere cu pulbere de zinc :

$$2\,K[Ag(CN)_2] + Zn = K_2[Zn(CN)_4] + 2\,Ag$$

Aurul și argintul, în stare brută, se rafinează apoi prin electroliză. Cînd Ag și Au se găsesc în natură sub formă de granule mai mari, fără multe impurități, se aplică metoda amalgamării. În principiu, metoda constă în trecerea rocii aurifere, fin măcinate, peste plăci de cupru amalgamate (cu Hg) cînd se formează aliajul Hg-Au. După filtrare, amalgamul de Au se încălzește în retorte ; mercurul distilă și, după condensare, este reintrodus în proces. În retortă rămîne aur brut.

În țara noastră, se găsesc pirite cuprifere în Munții Apuseni și la Altîn-Tepe (Dobrogea). Minereuri de Au se găsesc în două zone : aur nativ și telururi la Brad, Zlatna și Baia de Arieș și polisulfuri metalice în zona Baia-Mare.

Proprietăți fizice. Metalele din grupa a I-B sînt colorate caracteristic, cuprul-roşu cărămiziu, argintul- alb iar aurul - galben. Sînt metale grele, dar destul de moi şi sînt maleabile şi ductile. De fapt, aurul este cel mai plastic (maleabil şi ductil) dintre toate metalele ;1 gram de aur poate fi tras într-un fir de 2000 m lungime sau în foi de grosime sub $0,1\mu$. Punctele de topire şi de fierbere prezintă valori mijlocii. Conductibilităţile termice şi electrice sînt dintre cele mai înalte, ceea ce le conferă proprietatea de a fi cei mai buni conductori electronici . Din punct de vedere magnetic, prezintă proprietăţi diamagnetice (ca şi celelalte metale de clasă B). Au proprietatea de a forma aliaje între ele sau cu alte metale . Dintre aliajele cuprului, cele mai importante sînt alamele (Cu-Zn), bronzurile (Cu-Sn), duraluminiul (Cu-Al-Mg). Argintul formează aliaje de lipit, aliaje pentru rezistenţe (Ag-Mn-Sn), aliaje dentare etc. Aurul aliat cu Pt şi Ag este utilizat la fabricarea contactelor electrice, bijuteriilor, în tehnica dentară etc.

Proprietăți chimice. Metalele din grupa a I-B se caracterizează prin valori ridicate ale potenţialelor de reducere care cresc în seria : Cu < Ag < Au, In seria tensiunilor, ele se găsesc după hidrogen şi deci prezintă o reactivitate redusă , care scade în seria : Cu > Ag > Au .

Reactivitatea cea mai mare o prezintă cuprul. Astfel, spre deosebire de Ag şi Au care nu se oxidează nici la temperaturi înalte, cuprul se transformă , în aer, la cald, în CuO de culoare neagră, iar peste 900°C, în Cu_2O de culoare roşie. In aer umed şi în prezenţa CO_2, cuprul trece în carbonaţi bazici de culoare verde.

Toate metalele reacţionează , la cald, cu halogenii formînd halogenuri : CuX_2, AgX, AuF_3, Au_2X_6 (X=Cl, Br, I). Nu se combină direct cu H_2, C şi N_2 dar reacţionează uşor cu S, Se şi Te (mai ales Cu şi Ag), formînd combinaţiile binare corespunzătoare.

Fiind metale cu caracter slab reducător, nu se dizolvă în acizi diluaţi. In anumite condiţii (în prezenţa oxigenului), cuprul se dizolvă în HCl concentrat cu formarea anionului complex $[CuCl_2]^-$, fără degajare de hidrogen:

$$2\ Cu + 4\ HCl + 1/2\ O_2 = 2\ H[CuCl_2] + H_2O$$

Cuprul şi Ag se dizolvă în acizi oxigenaţi cu caracter oxidant, ca de exemplu : HNO_3, H_2SO_4 : $3Ag + 4HNO_3 = 3AgNO_3 + NO + 2H_2O$

$$3\ Cu + 8\ HNO_3 = 3\ Cu(NO_3)_2 + 2\ NO + 4\ H_2O$$

$$Cu + 2\ H_2SO_4 = CuSO_4 + SO_2 + 2\ H_2O$$

Aurul, cel mai inert, se dizolvă numai în apă regală:

$$Au + 3\ HCl + HNO_3 = AuCl_3 + NO + 2\ H_2O$$

În prezența unui exces de HCl se formează acidul tetracloro-auric : $H[AuCl_4]$.

Caracteristică este dizolvarea metalelor sub acțiunea soluțiilor apoase de cianuri alcaline, în prezența oxigenului :

$$2\ M + 4\ KCN + H_2O + 1/2\ O_2 = 2\ K[M(CN)_2] + 2\ KOH$$

Metalele din grupa a I-B prezintă tendință pronunțată de a forma combinații complexe cu numere de coordinare ce variază între 2 și 4, ca de exemplu : $[MX_2]^-$, $[M(CN)_2]^-$, $[MX_4]^{2-}$, $[M(NH_3)_4]^{2+}$.

8.8.3. Combinații ale metalelor din grupa a I-B

Metalele din grupa a I-B formează combinații în stările de oxidare +I, +II și +III, caracteristice fiind cele cu Cu(II), Ag(I) și Au(III). În cazul cuprului și aurului, energiile de hidratare ale ionilor Cu^{2+} și Au^{3+} sînt mult mai mari decît cele ale ionilor monovalenți, astfel că mai stabili, în soluție apoasă, sînt primii ioni. Acesta este și motivul pentru care compușii cu Cu(I) și Au(I) disproporționează, în soluție apoasă, conform reacțiilor:

$$2\ Cu^+ \rightleftharpoons Cu^{2+} + Cu^0 \quad ; \quad 3\ Au^+ \rightleftharpoons Au^{3+} + Au^0$$

Combinațiile cu Cu(I) prezintă legături cu caracter pronunțat covalent ; cele cu Au(I) sînt foarte puțin stabile. În contrast cu acestea, ionii Ag^+ se bucură de o stabilitate mult mai mare.

8.8.3.1. Combinații cu M(I)

În starea de oxidare +I se cunosc combinații binare, oxizi, halogenuri, sulfuri, apoi săruri ale acizilor oxigenați și un mare număr de combinații complexe.

Oxizii, M_2O (Cu_2O, Ag_2O), se obțin prin tratarea unor săruri solubile de Cu(II), în prezența unui reducător, respectiv de Ag(I) cu hidroxizi alcalini :

$$2\ Cu^{2+} + 2e^- + 2\ HO^- = \underset{\text{(roșu)}}{Cu_2O} + H_2O \quad ; \quad Ag^+ + 2\ HO^- = \underset{\text{(negru)}}{Ag_2O} + H_2O$$

Ambii oxizi sînt solide colorate, insolubile în apă, cu proprietăți bazice ; oxidul de argint prezintă o bazicitate destul de pronunțată, ceea ce explică și faptul că sărurile solubile de Ag(I) hidrolizează. Din punct de vedere redox, oxizii M_2O prezintă

caracter oxidant:oxidul de argint este utilizat frecvent în chimie ca oxidant :

$$Ag_2O + H_2O_2 = 2\,Ag + H_2O + O_2$$

Halogenuri, MX (M_2X_2, în cazul cuprului) .Halogenurile de cupru se obţin prin reducerea $CuCl_2$ cu diferiţi reducători ca :SO_2, Cu metalic, glicerină :

$$2\,CuCl_2 + Na_2SO_3 + H_2O = Cu_2Cl_2 + Na_2SO_4 + 2\,HCl$$

Clorura cuproasă, de culoare albă,greu solubilă în apă, cu legături covalente, se utilizează, printre altele,la absorbţia CO din gazul de sinteză necesar obţinerii amoniacului.

Halogenurile de argint(I) se obţin fie prin sinteză directă , fie prin precipitarea lor din soluţii conţinînd ioni Ag^+ la adăugare de anioni X^-. Cu excepţia AgF, celelalte halogenuri sînt greu solubile în apă : AgCl -precipitat alb-brînzos ; AgBr-galben deschis iar AgI-galben. Precipitarea ionului Ag^+ sub formă de halogenuri greu solubile serveşte în chimia analitică la identificarea şi dozarea ionilor Ag^+ şi X^-.

Halogenurile de Au(I),cele mai nestabile, se obţin prin încălzirea $AuCl_3$:

$$Au_2Cl_6 \xrightarrow{170^oC} 2\,AuCl + 2\,Cl_2$$

Clorura de argint se găseşte şi în natură sub forma mineralului numit kerargirit. Este insolubilă în apă şi HNO_3, dar solubilă în NH_3, NaCN şi $Na_2S_2O_3$, cînd se formează combinaţii complexe solubile :

$$AgCl + 2\,NH_3 = [Ag(NH_3)_2]Cl \;;\; AgCl + 2\,NaCN = Na[Ag(CN)_2] + NaCl$$

$$AgCl + Na_2S_2O_3 = Na[Ag(S_2O_3)] + NaCl$$

Halogenurile de argint sînt fotosensibile prin expunere la lumină, se descompun cu formarea argintului metalic : pe această proprietate se bazează utilizarea lor (în special bromura) la obţinerea materialelor fotografice.

Halogenurile de Au(I), încălzite la o temperatură mai mare de 200°C disproporţionează după schema :

$$3\,AuCl \rightleftharpoons AuCl_3 + 2\,Au$$

Alte săruri cu M(I). Cianura cuproasă, CuCN, se obţine prin descompunerea cianurii cuprice, $Cu(CN)_2$:$2\,Cu(CN)_2 = 2CuCN + (CN)_2$. Este o substanţă greu solubilă în apă,de culoare albă,uşor solubilă în prezenţa unor agenţi complexanţi :

$$CuCN + CN^- = [Cu(CN)_2]^-$$

Cianura de argint, $AgCN$, precipitat alb, intervine în procesele de obținere a argintului și în argintarea galvanică.

Azotatul de argint, $AgNO_3$, este cea mai importantă sare a argintului. Se obține prin dizolvarea Ag, Ag_2O, Ag_2S sau a Ag_2CO_3 în acid azotic :

$$3\ Ag + 4\ HNO_3 = 3\ AgNO_3 + NO + 2\ H_2O$$

Este o substanță solidă, solubilă în apă ; se utilizează la obținerea altor combinații de argint, la prepararea emulsiilor fotografice, fabricarea oglinzilor, în medicină (cauterizant), ca reactiv pentru recunoașterea și dozarea ionilor galogenură, I^-.

8.8.3.2. Combinații cu M(II) și M(III)

Combinațiile cu M(II) sînt caracteristice cuprului. Cele ale argintului sînt foarte puțin stabile, avînd caracter puternic oxidant. În cazul aurului nu se cunosc astfel de compuși. Combinațiile complexe ale acestor metale în starea +II de oxidare, cu n.c.=4, sînt foarte numeroase și relativ. stabile. Ele prezintă o geometrie plan-pătrată (dsp^2).

Oxizi, MO . Oxidul cuprin, CuO, se obține prin arderea cuprului în aer la 600°C sau prin calcinarea $Cu(OH)_2$, $CuCO_3$ sau $CuSO_4$. Se prezintă sub forma unei pulberi de culoare neagră, insolubilă în apă, cu caracter slab bazic. Prin dizolvare în acizi se obțin săruri de Cu^{2+}. Este utilizat la fabricarea sticlei și a emailurilor, ca depolarizant în pilele electrice, ca antidăunător în agricultură.

Oxidul de argint, AgO , se obține prin oxidarea anodică a ionului Ag^+. Are caracter puternic oxidant.

Hidroxidul, $M(OH)_2$, este cunoscut numai la cupru. Hidroxidul de cupru, $Cu(OH)_2$, se obține prin tratarea soluțiilor de Cu^{2+} cu hidroxizi alcalini sau de amoniu :

$$Cu^{2+} + 2\ HO^- = Cu(OH)_2$$

Se obține sub forma unui precipitat de culoare albastră, care la încălzire trece în CuO. Prezintă caracter slab bazic ; în reacție cu acizii conduce la săruri de Cu^{2+}. În prezența amoniacului, în soluție apoasă, se dizolvă cu formarea unei combinații complexe:

$$Cu(OH)_2 + 4\ NH_3 = [Cu(NH_3)_4](OH)_2$$

Complexul prezintă culoarea albastră și se utilizează drept dizolvant al celulozei.

Săruri ale acizilor oxigenați. La cupru se cunosc: $CuSO_4 \cdot 5H_2O$,

$Cu(NO_3)_2 \cdot xH_2O$, x=6,9 , $Cu(CH_3COO)_2$, carbonaţi neutri şi bazici.

Sulfatul de cupru, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, solubil în apă, este sarea de Cu(II) cea mai utilizată în practica chimică. În industrie se obţine prin tratarea deşeurilor de cupru metalic cu H_2SO_4 diluat, în prezenţa aerului :

$$2\ Cu + 2\ H_2SO_4 + O_2 = 2\ CuSO_4 + 2\ H_2O$$

Din soluţii apoase, separă sub forma cristalohidratului cu $5H_2O$, de culoare albastră. Prin încălzire, suferă următoarele transformări:

$$CuSO_4 \cdot 5H_2O \xrightarrow[-4H_2O]{150^oC} CuSO_4 \cdot H_2O \xrightarrow[-H_2O]{230^oC} CuSO_4 \xrightarrow{500^oC} CuO + SO_2 + 1/2O_2$$

Pierderea treptată a apei de cristalizare se datoreşte faptului că din cele 5 molecule de apă de cristalizare, 4 molecule de apă coordinează la atomul central, iar a 5-a moleculă este legată prin punţi de hidrogen de ionii SO_4^{2-} : $[Cu(H_2O)_4]SO_4 \cdot H_2O$. Prin tratarea soluţiilor apoase de sulfat de cupru cu amoniac, se obţine o amină complexă :

$$[Cu(H_2O)_4]SO_4 \cdot H_2O + 4\ NH_3 = [Cu(NH_3)_4]SO_4 \cdot H_2O + 4\ H_2O$$

Sulfatul de cupru prezintă numeroase utilizări : în viticultură este folosit, în amestec cu laptele de var, sub denumirea de zeamă bordeleză, pentru combaterea peronosporei şi ca agent anticriptogamic ; în electrotehnică, ca electrolit în băile de cuprare şi în pilele electrice ; în industria chimică, la obţinerea altor compuşi de cupru.

Azotaţii de cupru, $Cu(NO_3)_2 \cdot nH_2O$, solubili în apă, se obţin prin metode generale. Acetatul de cupru monohidrat, $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$, este interesant prin proprietăţile lui magnetice : momentul său magnetic descreşte cu scăderea temperaturii, probabil, datorită existenţei unui echilibru între configuraţia $3d^{10}$-diamagnetică şi ce a $3d^9$ - paramagnetică, unde orbitalii $d_{x^2-y^2}$ se suprapun parţial cu formarea unei legături slabe Cu-Cu şi deci a dimerului, $[Cu(CH_3COO)_2]2H_2O$, asemănător acetatului de Cr(II).

Aceto-arsenitul de Cu(II), $Cu(CH_3COO)_2 \cdot 3Cu(AsO_2)_2$, pulbere amorfă de culoare verde, cunoscut sub numele de "verde de Paris" are proprietăţi puternic insecticide.

Carbonaţii de Cu(II) prezintă compoziţii foarte variate. Astfel, în natură, apar carbonaţii bazici : $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$, malachit (cristale de culoare verde, insolubil în apă) ; $2CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$, azurit (de culoare albastră), utilizat drept pigment în pictură.

Carbonaţii de Ag(II) se stabilizează prin complexare.

In starea de oxidare +II, cuprul şi argintul formează o mare varietate de combinaţii complexe de structură plan-pătrată (mai rar tetraedrică). Astfel, cationii complecşi : $[M(NH_3)_4]^{2+}$, $[Mpy_4]^{2+}$, $[M(en)_2]^{2+}$, $[M(ox)_2]^{0}$ sînt plan-pătratici, în timp ce anionul $[CuCl_4]^{2-}$ se caracterizează prin echilibrul configuraţional plan-pătratic ⇄ tetraedric.

Halogenuri şi pseudohalogenuri, MX_2. Halogenurile MX_2, cu excepţia CuI_2, neizolată, sînt caracteristice cuprului ; la argint se cunoaşte numai fluorura, AgF_2, de culoare neagră, nestabilă, utilizată ca agent de fluorurare.

Halogenurile de cupru(II) se obţin prin metode generale. Mai importantă este $CuCl_2$, care se obţine prin tratarea CuO, $Cu(OH)_2$ sau $CuCO_3$ cu HCl. Este o substanţă cristalizată de culoare galben-brună, foarte solubilă în apă. Din soluţii apoase, cristalizează cu 2 molecule de apă, de culoare verde. În prezenţa unui exces de ioni Cl^-, se formează combinaţii complexe conţinînd anionul $[CuCl_4]^{2-}$, de culoare galben-brună. Clorura cuprică se utilizează drept catalizator şi la colorarea flăcării în verde în pirotehnie.

Iodura cuprică, CuI_2, ca şi cianura cuprică, $Cu(CN)_2$, nu se poate izola, deoarece sub acţiunea reducătoare a ionului I^- (ca şi CN^-) se formează CuI (CuCN) :

$$2\ CuSO_4 + 4\ KI = 2\ CuI + I_2 + 2K_2SO_4$$

De la cianura cuprică, $Cu(CN)_2$, neizolabilă, se cunosc cianocomplecşi :

$$CuSO_4 + 6\ KCN = K_2[Cu(CN)_4] + 2\ KCN + K_2SO_4$$

Combinaţii cu M(III). Acestea sînt caracteristice aurului, la care diamagnetismul observat este în acord cu participarea orbitalelor $5d^8 6s^0 6p^0$ la realizarea unor legături hibride de tip dsp^2. Ionul simplu Au^{3+} se găseşte rar în soluţie ; el are tendinţa pronunţată de a trece sub formă de combinaţii complexe. Compuşii cu Au(III) prezintă legături cu caracter covalent.

Astfel, oxidul auric, Au_2O_3, se obţine sub forma unei pulberi brune, greu solubile în apă, prin deshidratarea hidroxidului auric, $Au(OH)_3$, cînd precipită, mai curînd, ca oxihidroxid :

$$2\ Au(OH)_3 \xrightarrow{t^\circ} Au_2O_3 + 3\ H_2O$$
$$\longrightarrow 2\ AuO(OH)$$

Oxihidroxidul de Au(III) se obţine şi prin tratarea tetra-

cloroauraţilor (III) cu hidroxizi alcalini, sub forma unui precipitat de culoare brună care prin încălzire pe P_2O_5 trece în AuO(OH) de culoare galben-brună :

$$HAuCl_4 + 4\ NaOH = Au(OH)_3 + 4\ NaCl + H_2O$$
$$\longrightarrow AuO(OH)$$

Hidroxidul auric are proprietăţi amfotere, dar cu funcţia acidă predominantă; el poate fi formulat şi ca acid auric, $HAuO_2$. În reacţie cu bazele formează hidroxoauraţi(III), $[Au(OH)_4]^-$, iar în reacţie cu acizii formează auraţi (III), $[AuX_4]^-$:

$$Au(OH)_3 + NaOH = Na[Au(OH)_4] \text{ sau } HAuO_2 + NaOH = NaAuO_2 + H_2O ;$$

$$Au(OH)_3 + 3\ HCl = AuCl_3 + 3H_2O ;\ AuCl_3 + HCl = H[AuCl_4]$$

Auraţii metalici cît şi acidul tetracloro-auric, $HAuCl_4$, sînt substanţe solubile în apă, de culoare galbenă, care separă sub formă de cristalohidraţi : $KAuO_2 \cdot 3H_2O$, $HAuCl_4 \cdot H_2O$.

Halogenuri, AuX_3. Se cunosc toate halogenurile cu excepţia iodurii. Triclorura de aur se obţine prin dizolvarea aurului în apă regală sau prin descompunerea acidului tetracloroauric . Este solubilă în apă şi HCl. În soluţie apoasă hidrolizează :

$$AuCl_3 + H_2O \rightleftarrows H[AuCl_3(OH)]$$

Acidul tetracloroauric, $H[AuCl_4]$, este cel mai uzual compus de Au(III). Se obţine prin dizolvarea aurului în apă regală, în prezenţa unui exces de HCl :

$$Au + 4\ HCl + HNO_3 = H[AuCl_4] + NO + 2\ H_2O$$

Se prezintă sub forma unor cristale galbene, solubile în apă, alcool etilic şi eter etilic. Acidul liber cît şi sarea de sodiu se utilizează în operaţiile de aurire pe cale galvanică, în pictura pe sticlă şi porţelan, în băile de viraj în fotografie.

Sulfure aurică, Au_2S_3, se obţine prin sinteză din elemente. În soluţie apoasă, hidrolizează.

Ionul Au(III) formează o serie de combinaţii complexe, tetracoordinate ce prezintă geometrie plan-pătrată (dsp^2). Dintre complecşii cu Au(III) se notează : $[Au(OH)_4]^-$, $[AuX_4]^-$, $[Au(CN)_4]^-$.

8.9.Metale din grupa a II-B (Zn, Cd,Hg)

8.9.1.Caractere generale

Grupa a II-B conţine următoarele elemente: zinc (Zn),cadmiu (Cd) şi mercur sau hidrargir (Hg). In structura electronică a atomilor lor,orbitalele (n-1)d ca şi cele ns sînt complet ocupate ; structura electronică periferică este deci : $(n-1)d^{10}\ ns^2$. Cu cele trei metale din grupa a II-B se încheie de altfel cele trei serii de elemente tranziţionale de tip d. Datorită stabilităţii deosebite a orbitalelor d complet ocupate, la formarea legăturilor chimice nu participă decît orbitalele ns. Acesta este şi motivul pentru care unii autori nu le consideră metale tranziţionale propriu-zise. In realitate şi aceste metale prezintă o tendinţă pronunţată de a forma combinaţii complexe.

In tabelul 8.9 .se prezintă principalele proprietăţi ale metalelor din grupa a II-B.

Tab.8.9.Principalele proprietăţi ale metalelor din grupa II-B

Proprietate	Zn	Cd	Hg
Număr atomic	30	48	80
Masă atomică	65,38	112,41	200,59
Structură electronică	/Ar/$3d^{10}4s^2$	/Kr/$4d^{10}5s^2$	/Xe/$4f^{14}5d^{10}6s^2$
Electronegativitate	1,6	1,7	1,9
Potenţial standard de electrod (V) $\varepsilon^o_{M^{2+}/M}$	-0,763	-0,403	+0,854
Stări de oxidare	+II	+II	+I, +II
Potenţiel de ionizare (eV) I_{II}	17,89	16,84	18,65
Raza atomică (Å)	1,37	1,52	1,55
Raza ionică (Å), $r_{M^{2+}}$	0,83	1,03	1,12
Volum atomic (cm^3/at.g)	9,20	13,0	14,07
Densitate (g/cm^3)	7,1	8,6	13,6
Duritate (Mohs)	2,5	2,0	1,5(182°C)
Punct de topire (°C)	419	321	-38,84
Punct de fierbere (°C)	907	768	357

Cum se observă, Zn ,Cd şi Hg se deosebesc în multe privinţe de celelalte metale tranziţionale . Astfel ,ele prezintă, în general o singură stare de oxidare stabilă, +II şi numai mercurul poate forma combinaţii şi în starea de oxidare +I. De asemenea, ele prezintă densităţi, puncte de topire şi de fierbere mult mai scăzute, dar sînt mult mai electropozitive decît metalele din

grupa a I-B. In același timp, ele se deosebesc net de metalele din grupele principale care le urmează în sistemul periodic (III-A, IV-A), în special, prin tendința lor crescută de a forma combinații complexe. Pe de altă parte, se constată unele asemănări ale chimiei acestor elemente cu metalele din grupa a II-A. Astfel, Zn și Cd au aceeași rețea cristalină cu Be și Mg iar sulfații de zinc sau de cadmiu sînt izomorfi cu sulfatul de magneziu.

Caracterul electropozitiv scade, ca și la elementele grupei a I_B, odată cu creșterea numărului atomic; mercurul este cel mai slab electropozitiv (metal seminobil).Primele două metale,caracterizate de valori negative ale potențialelor standard de electrod, sînt plasate, în seria tensiunilor, în stînga hidrogenului;mercurul, cu caracter reducător mult mai slab, se găsește în dreapta hidrogenului, apropiindu-se astfel de comportarea metalelor nobile.

Compușii cu Zn(II) și Cd(II) conțin legături cu caracter predominant ionic în timp ce cei cu Hg(I) și Hg(II), cu unele excepții, manifestă caracter covalent destul de pronunțat.Mai mult, Hg(I) are tendința de a dimeriza datorită gradului avansat de covalență, cînd se formează legături Hg - Hg, în care mercurul apare formal în starea de oxidare +I, Hg_2^{2+}.

Oxizii acestor metale sînt greu solubili în apă și sînt adesea colorați; stabilitatea lor scade în seria: Zn > Cd > Hg. Hidroxizii lor sînt baze slabe a căror tărie scade odată cu creșterea numărului atomic Z :

$$\underbrace{Zn(OH)_2 \; ; \; Cd(OH)_2}_{\text{amfoteri}} \; ; \; \underbrace{Hg(OH)_2}_{\text{bază foarte slabă}}$$

Ionii M^{2+} sînt incolori, cu proprietăți diamagnetice.Combinațiile complexe ale ionilor M(II), cu numărul de coordinație, obișnuit, egal cu 4, prezintă structură tetraedrică (sp^3).

Cadmiul și mercurul cît și compușii lor, sînt foarte toxici.

8.9.2. Stare naturală. Obținere. Proprietăți

Stare naturală.Obținere. In natură aceste metale apar, de regulă, sub formă de compuși; mercurul se poate găsi și în stare nativă. Zincul este cel mai răspîndit în natură ($1{,}2 \cdot 10^{-2}$%) sub formă de minerale cum sînt: ZnS(blendă), $ZnCO_3$(smitsonită), $ZnCO_3 \cdot Zn_2SiO_4$(calamină) etc. In R.S.România se găsesc minereuri de zinc

la Băiţa (Bihor), Capnic, Băiuţ(Baia Mare) şi în munţii Rodnei.

Cadmiul şi mercurul sînt mult mai rare (3.10^{-5}%) respectiv 4.10^{-5}%), cel dintîi însoţind, sub formă de CdS, zincul şi plumbul în minereuri, în proporţie de 0,02-2,35 %, mai ales în blendă. Mercurul se găseşte aproape exclusiv sub formă de cinabru (HgS), sau în stare nativă, sub formă de picături dispersate în rocile cu cinabru sau ca amalgame de Ag şi Au. La noi în ţară se găsesc minereuri de mercur în Munţii Apuseni, la Valea Dorului, lîngă Zlatna.

Extracţia acestor metale se realizează prin procedee piro- şi hidrometalurgice.

Astfel minereurile de zinc, în prealabil îmbogăţite, se prăjesc oxidativ (ZnS) sau se calcinează ($ZnCO_3$) pentru obţinerea oxidului de zinc, ZnO, care este apoi redus cu cărbune :

$$ZnS + 3/2\ O_2 = ZnO + SO_2;\ ZnCO_3 = ZnO + CO_2;\ ZnO + C \xrightarrow{1200^0} Zn + CO$$

In procesul reducerii oxidului de zinc, zincul metalic obţinut în stare de vapori (t.f.=907°C) este apoi condensat în condensatoare. Purificarea zincului se face prin electroliză sulfatului de Zn obţinut din ZnO şi H_2SO_4. La prelucrarea minereurilor de zinc, cadmiul distilă la o temperatură mai joasă (768°C) decît zincul.

Mercurul se obţine prin prăjirea cinabrului îmbogăţit, cînd oxidul de mercur format se descompune termic iar vaporii de Hg se condensează în vase din material ceramic:

$$HgS + 3/2\ O_2 = HgO + SO_2 \longrightarrow Hg + 1/2\ O_2$$

Purificarea mercurului brut se realizează prin spălare cu acid azotic diluat şi apoi prin distilare în vid.

Proprietăţi fizice. Zincul şi cadmiul sînt metale albe, strălucitoare, cristalizate în sistemul hexagonal-compact, cu temperaturi de topire şi de fierbere relativ coborîte. Mercurul este singurul metal în stare lichidă, în condiţii normale de temperatură şi presiune (în stare solidă (-38,9°C) cristalizează în sistemul hexagonal. Mercurul are o culoare alb-strălucitoare ; este volatil chiar la temperatura camerei. Vaporii săi sînt extrem de toxici.

In condiţii normale, zincul este casant, are duritatea 2,5 şi devine plastic (maleabil şi ductil) şi tenace prin încălzire la 100-150°C ; încălzit peste 200°C el devine, însă, sfărîmicios. In schimb, cadmiul este moale, foarte maleabil şi ductil. Valorile

densităţilor lor le situează printre metalele grele.

Conductibilităţile termice şi electrice ale Zn şi Cd sînt destul de bune, fiind de 4-5 ori mai mici decît cele ale argintului. Mercurul prezintă o conductibilitate electrică redusă; o coloană de 1,063 mm Hg, cu secţiunea de 1 mm^2 reprezintă unitatea de rezistenţă electrică (1Ω) la 0°C. Toate trei sînt diamagnetice (metale de clasă B). Au proprietatea de a forma aliaje cu alte metale. Dintre aliajele zincului, cele mai importante sînt: alamele (Zn-Cu) şi cele de tipul: Zn-Cu-Ni, cu un conţinut de 20-35 % Zn(argentan).

Cadmiul formează aliaje uşor fuzibile, utilizate ca siguranţe şi în procesele de lipire. In adaosuri de pînă la 1,5% Cd, intră în compoziţia aliajelor Sn - Pb cu proprietăţi antifricţiune şi utilizări în tipografie (Cd-Ni, Cd-Ag-Au).

Mercurul formează aliaje cu majoritatea metalelor, denumite amalgame, uşor fuzibile. De exemplu, aliajul Bi(53,5 %) -Pb(17%)--Sn(19%) - Hg(10,5 %) se topeşte la 60°C.

Proprietăţi chimice. Potenţialele standard de electrod ale zincului şi cadmiului indică o reactivitate mult mai mare decît a mercurului ($\mathcal{E}^0$= + 0,854 V) care prezintă caracter de metal seminobil.

Faţă de metalele alcalino-pămîntoase (II-A) aceste metale sînt mai puţin active:activitatea lor scade în seria Zn>Cd>Hg.

Expuse în aer umed, în timp,se acoperă cu o peliculă aderentă de oxizi care protejează metalele.Prin încălzire puternică în aer se aprind şi ard cu formare de oxizi MO; mercurul trece, la 350°C în HgO, de culoare roşie, care la t=500°C,disociază termic în elemente. Metalele reacţionează, de asemenea, la cald, cu X_2,S,Se,Te, rezultînd compuşii binari corespunzători: MX_2(Hg_2X_2 şi apoi HgX_2) MS, MSe, MTe. Interesantă este afinitatea deosebită a mercurului faţă de sulf şi iod.Metalele nu se combină, însă, direct cu H_2, N_2, C, Si şi B.

La temperatură obişnuită,sau prin încălzire sub temperatura lor de topire, zincul şi cadmiul nu descompun apa întrucît se acoperă cu un strat protector de hidroxizi insolubili. Prin încălzire la temperaturi mai ridicate,metalele descompun apa cu formare de oxizi, MO şi degajare de H_2 : $M + H_2O = H_2 + MO$.

Zincul şi cadmiul, fiind mai reducători decît hidrogenul, se dizolvă în acizi minerali diluaţi cu formare de săruri şi degajare de hidrogen; cadmiul se dizolvă foarte uşor în acid azotic:

$$Zn + 2\ HCl = ZnCl_2 + H_2; \quad Cd + 2HNO_3 = Cd(NO_3)_2 + H_2$$

Reacţiile cu acizii cu caracter oxidant, concentraţi, cum sînt: HNO_3 şi H_2SO_4, decurg cu reducerea lor la NO sau NH_3 respectiv SO_2 :

$$4\ Zn + 10\ HNO_3 = 4\ Zn(NO_3)_2 + NH_4NO_3 + 3\ H_2O$$

Mercurul se dizolvă, în special, în acid azotic diluat sau concentrat cu formare de azotat mercuric (II) sau mercuros:

$$Hg + 4\ HNO_{3(conc.)} = Hg(NO_3)_2 + 2\ NO_2 + 2\ H_2O\ ;$$

$$6Hg + 8\ HNO_{3(dil.)} = 3Hg_2(NO_3)_2 + 2\ NO + 4\ H_2O$$

Dintre aceste metale, numai zincul se dizolvă şi în hidroxizi alcalini, cu degajare de hidrogen; zincul este, deci, amfoter :

$$Zn + 2\ NaOH + 2\ H_2O = Na_2\left[Zn(OH)_4\right] + H_2$$

Zincul şi cadmiul deplasează, de asemenea, din soluţii elementele cu potenţialele de electrod mai pozitive, cum sînt : Pb, Bi, Cu, Ag, Hg, Au, Pt etc.

8.9.3. Combinaţiile metalelor din grupa a II-B

Combinaţii cu M(I). Starea de oxidare +I este întîlnită numai la mercur care formează combinaţii mercuroase cu Hg(I) cu stabilitate redusă. In soluţie apoasă, ele disproporţionează conform echilibrului : $Hg_2^{2+} \rightleftharpoons Hg^{2+} + Hg$. In unele cazuri, disproporţionarea este aşa de rapidă încît o serie de compuşi ai Hg(I) nu pot fi izolaţi. De exemplu, $Hg_2(CN)_2$ şi Hg_2S nu se formează prin reacţii de dublu schimb căci disproporţionarea are loc imediat :

$$Hg_2(NO_3)_2 + 2\ KCN = Hg + Hg(CN)_2 + 2\ KNO_3\ ;$$

$$Hg_2(NO_3)_2 + H_2S = Hg + HgS + 2\ HNO_3$$

De aceea, combinaţiile cu Hg(I) se stabilizează în prezenţa mercurului metalic. Ele prezintă caracter reducător, avînd tendinţa de a trece la combinaţii de Hg(II).

Dintre combinaţiile cu Hg(I) se cunosc: Hg_2O, Hg_2X_2, Hg_2SO_4, $Hg_2(NO_3)_2$ şi o serie de combinaţii complexe.

Oxidul Hg_2O , de culoare neagră, se obţine prin tratarea azotatului mercuros cu ioni hidroxid: $Hg_2^{2+} + 2OH^- = Hg_2O + H_2O$.

Hidroxidul mercuros nu este cunoscut.

Sărurile de Hg(I) se obţin, în general, prin reducerea sărurilor mercurice cu diferiţi reducători ca: Hg metalic, SO_2 , $SnCl_2$, $FeSO_4$ etc. De regulă, acestea sînt greu solubile în apă. Sărurile solubile cum sînt: $Hg_2(NO_3)_2$, $Hg_2(ClO_3)_2$, $Hg_2(ClO_4)_2$, hidrolizează slab în soluţie apoasă. Sarea solubilă de Hg(I), cea mai utilizată este azotatul mercuros.

Diclorura de dimercur , Hg_2Cl_2, se obţine prin reducerea $HgCl_2$ cu mercur metalic : $HgCl_2 + Hg = Hg_2Cl_2$. Este puţin solubilă în apă iar la lumină se descompune: $Hg_2Cl_2 \rightleftharpoons Hg + HgCl_2$. Tratată cu soluţie de amoniac, se colorează în negru din cauza formării mercurului metalic în amestec cu clorura amido-mercurică:

$$Hg_2Cl_2 + 2\ NH_4OH = [HgNH_2]Cl + Hg + NH_4Cl + 2\ H_2O$$

Numele ei de calomel provine de la această reacţie; în limba greacă, calos-melos = negru frumos. Este utilizată în medicină ca purgativ, la colorarea porţelanului şi la construirea unor electrozi de referinţă.

Diazotatul de dimercur, $Hg_2(NO_3)_2$, se obţine prin acţiunea acidului azotic diluat asupra unui exces de mercur metalic, sub forma unor cristale incolore, uşor solubile în apă, cu hidroliză acidă. Este utilizat ca reducător.

Sulfatul de dimercur, Hg_2SO_4, se prepară prin tratarea azotatului de Hg(I) cu acid sulfuric diluat:

$$Hg_2(NO_3)_2 + H_2SO_4 = Hg_2SO_4 + 2\ HNO_3$$

Este utilizat în chimie ca reducător şi drept catalizator.

Combinaţii cu M(II)

Toate metalele din grupa a II-B formează combinaţii stabile în starea de oxidare +II. Combinaţiile zincului şi ale cadmiului prezintă caracter ionic pronunţat - fiind relativ solubile în apă iar cele cu Hg(II), cu caracter parţial covalent, prezintă o solubilitate mai redusă. Ionii M(II) au proprietatea de a forma combinaţii complexe (foarte frecvent cu n.c.=4) cu simetrie tetraedrică (sp^3).

Oxizi MO. Oxizii se obţin prin sinteză din elemente, prin cal-

cinarea hidroxizilor sau a carbonaţilor sau prin prăjirea sulfurilor.Se prezintă sub forma unor pulberi de culoare albă (ZnO) , verde-galben-brună (CdO) sau galben-roşie (HgO).Stabilitatea lor termică scade cu creşterea numărului atomic al metalului;HgO se descompune la 450°C în elemente.Prin încălzire la 250°C,oxidul de zinc se colorează în galben iar prin răcire revine la culoarea iniţială;modificările de culoare se datoresc unor defecte de reţea. Acelaşi fenomen se observă şi la CdO.Oxidul de mercur prezintă două varietăţi colorate diferit.Forma galbenă,cu particule mai fine, se obţine prin calcinarea azotatului mercuric :

$$Hg(NO_3)_2 \longrightarrow HgO + 2\ NO_2 + 1/2\ O_2,$$

iar forma roşie,cu particule mai mari,se obţine prin tratarea unei sări solubile de Hg(II) cu un hidroxid alcalin :

$$Hg^{2+} + 2\ OH^- = HgO + H_2O$$

Oxizii MO sînt substanţe greu solubile în apă,cu caracter bazic a cărei tărie descreşte în seria Zn>Cd>Hg. Oxidul de zinc prezintă proprietăţi amfotere :

$$ZnO + 2\ H^+ = Zn^{2+} + H_2O; \quad ZnO + 2\ OH^- + H_2O = [Zn(OH)_4]^{2-}.$$

Aceşti oxizi prezintă multiple utilizări.Astfel oxidul de zinc se foloseşte drept pigment mineral (alb de zinc), la prepararea unor pudre şi pomezi medicinale şi cosmetice,în mase adezive pentru chituri etc. Oxidul de mercur se adaugă în compoziţia vopselelor pentru vapoare,căci în contact cu NaCl din apă formează $HgCl_2$,cu proprietăţi toxice,ce împiedică micile vieţuitoare să se aşeze de fundul vapoarelor.Serveşte, de asemenea, la obţinerea fungicidelor pentru agricultură.

Hidroxizi, $M(OH)_2$. Hidroxidul de Hg(II) nu este cunoscut. Cei de zinc şi de cadmiu se obţin prin precipitarea soluţiilor ce conţin ionii M^{2+} cu hidroxizi alcalini: $M^{2+} + 2\ OH^- = M(OH)_2$. Se prezintă sub forma unor precipitate albe.Hidroxidul de zinc este amfoter, cel de cadmiu prezintă proprietăţi slab bazice dar se dizolvă şi în amoniac :

$$Zn(OH)_2 + 2\ HCl = ZnCl_2 + 2\ H_2O; \quad Zn(OH)_2 + 2\ KOH = K_2[Zn(OH)_4];$$

$$Cd(OH)_2 + 4\ NH_3 = [Cd(NH_3)_4](OH)_2$$

Halogenuri, MX_2.Se cunosc toate halogenurile metalelor din

grupa a II-B. Cele de Zn(II) şi Cd(II) sînt, cu excepţia fluorurilor, solubile în apă, cu hidroliză acidă. Prezintă caracter ionic pronunţat şi în reacţie cu exces de ioni X^- formează acidocomplecşi, $[MX_3]^-$ şi $[MX_4]^{2-}$, cu stabilitate mică.

Halogenurile de cadmiu şi mercur, ce prezintă un anumit grad de covalenţă, au o solubilitate mai redusă dar şi o mai mare tendinţă de a forma combinaţii complexe. Halogenurile de cadmiu, şi în special CdI_2, formează în soluţii concentrate, autocomplecşi de tipul : $2\ CdI_2 \rightleftharpoons Cd[CdI_4]$.

Halogenurile se obţin fie prin sinteza din elemente, fie prin dizolvarea metalelor, oxizilor sau carbonaţilor în HX sau prin reacţii de precipitare (pentru cele greu solubile) :

$$Zn + I_2 = ZnI_2; \quad CdO + 2\ HX = CdX_2 + H_2O;$$

$Hg(NO_3)_2 + 2\ KI = HgI_2 + 2\ KNO_3$. Fluorura de zinc, greu solubilă, separă ca $ZnF_2 \cdot 4H_2O$ şi serveşte la impregnarea lemnelor de construcţie. Clorura de zinc formează cristalohidratul cu 2 molecule de apă, este delicvescentă şi foarte solubilă în apă, cu hidroliză acidă. Se utilizează drept agent de condensare, în chimia organică, în electrogalvanizare (zincare), la decaparea suprafeţelor metalice şi ca mordant în vopsitorie.

Halogenurile de cadmiu separă sub forma cristalohidraţilor cu 1...4 molecule de apă şi formează uşor autocomplecşi şi combinaţii complexe propriu-zise: $Cd[CdX_4]$, $M_2^ICdX_4$.

Dintre halogenurile de mercur, fluorura prezintă o reţea ionică în timp ce clorura, bromura şi iodura dau reţele stratificate, asemănătoare cu CdI_2. Clorura mercurică, $HgCl_2$ (sublimat coroziv) este puţin solubilă în apă dar se dizolvă în prezenţa unui exces de ioni Cl^-, prin formare de combinaţii complexe, $[HgCl_4]^{2-}$. Este foarte toxică şi se utilizează în medicină ca antiseptic şi dezinfectant extern, la conservarea pieselor anatomice, ca reactiv de laborator etc.

Iodura mercurică, HgI_2, de culoare roşie, greu solubilă în apă, serveşte la obţinerea reactivului Nessler utilizat la identificarea şi dozarea amoniacului.

$$HgI_2 + 2\ KI = K_2[HgI_4] \text{ (reactiv Nessler)}$$

Sulfuri.MS.Sulfurile de Zn(II), Cd(II) şi Hg(II) ,greu solubile, apar şi în natură. Sulfura de zinc,albă, se prezintă sub două forme cristaline :una cubică (blendă) şi cealaltă hexagonală (wurtzită). Ea se obţine prin sinteză din elemente sau prin precipitarea unei sări de zinc (II) cu $(NH_4)_2S$:

$$Zn + S = ZnS \; ; \; ZnCl_2 + (NH_4)_2S = ZnS + 2\ NH_4Cl$$

Proaspăt preparată este solubilă în acizi. Prin încorporarea unor impurităţi (urme) de metale grele (MnS) are proprietatea de a fi luminiscentă. Pe această proprietate se bazează utilizarea ZnS (blendă Sidot) la construirea ecranelor de raze X, a indicatoarelor luminoase etc. De asemenea, ZnS se utilizează ca pigment alb pentru vopsele de ulei mai ales în amestec cu $BaSO_4$ (litopon) cu rezistenţă mare faţă de agenţii chimici.

Sulfura de cadmiu, CdS, de culoare galbenă, precipită din soluţii acide de Cd(II) la tratare cu H_2S. Este insolubilă în acid clorhidric diluat dar solubilă în acid azotic şi acid sulfuric diluaţi.Se utilizează ca pigment mineral şi drept semiconductor.

Sulfura de mercur, HgS, este dimorfă :cinabrul, de culoare roşie (hexagonală) şi HgS de culoare neagră (cubică) ce precipită din soluţii de Hg(II) prin barbotare cu H_2S. Forma neagră este mai puţin stabilă; prin sublimare sau încălzire cu soluţie de polisulfură de sodiu, Na_2S_n,trece în forma roşie ,utilizată ca pigment.

Săruri ale acizilor oxigenaţi . Sulfaţii, MSO_4, se obţin prin dizolvarea metalelor,oxizilor ,hidroxizilor sau carbonaţilor în acid sulfuric :

$$Zn + H_2SO_4 = ZnSO_4 + H_2 \; ; \; CdO + H_2SO_4 = CdSO_4 + H_2O$$

In general, sulfaţii sînt săruri solubile în apă, ce separă din soluţie sub formă de cristalohidraţi : $ZnSO_4.7H_2O$, $CdSO_4.8H_2O$, $HgSO_4.2H_2O$. Cu sulfaţii metalelor monovalente formează sulfaţi dubli de tipul : $M^I_2M(SO_4)_2.6H_2O$. Sulfatul de zinc este sarea cea mai importantă de Zn(II) fiind utilizat în băile de rafinare electrolitică a zincului, ca agent de conservare a pieilor, ca ignifug pentru o serie de ţesături, la fabricarea litoponului, ca dezinfectant în medicină.

Sulfatul de mercur, greu solubil în apă,este folosit drept catalizator (reacţia M.G.Kucerov).

Azotaţii, $M(NO_3)_2$, solubili în apă, se obţin prin metode generale şi separă din soluţie sub forma cristalohidraţilor :

$Zn(NO_3)_2 \cdot xH_2O$, x=3,6,9, cel cu $6H_2O$ fiind cel mai stabil, $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ şi $Hg(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$. In soluţie apoasă, hidrolizează (în special cel de mercur) cu reacţie acidă şi formare de săruri bazice cu solubilitate redusă :

$$Hg(NO_3)_2 + H_2O \rightleftarrows Hg(OH)NO_3 + HNO_3$$

Prin descompunere termică, la temperaturi nu prea ridicate, se obţin oxizi : $M(NO_3)_2 \longrightarrow MO + 2\ NO_2 + 1/2\ O_2$

Azotatul mercuric constituie punctul de plecare pentru obţinerea altor compuşi de Hg(II) greu solubili, cum sînt : HgO, $Hg(CN)_2$, HgS etc.

Carbonaţii bazici şi neutri, greu solubili, au formulele generale : MCO_3 şi $xMCO_3 \cdot yM(OH)_2$. Carbonatul de zinc, $ZnCO_3$, apare şi în natură sub formă de smitsonită. Carbonaţii bazici se obţin prin reacţia dintre $ZnSO_4$ şi carbonaţi alcalini :

$$4\ ZnSO_4 + 8NaHCO_3 + CO_2 = Zn_4(CO_3)_3(OH)_2 + CO_2 + 4Na_2SO_4 ;$$

$$4\ ZnSO_4 + 4\ Na_2CO_3 + H_2O = 3ZnCO_3 \cdot Zn(OH)_2 + 4\ Na_2SO_4 + CO_2$$

Carbonatul de zinc serveşte ca materie primă pentru obţinerea zincului şi a combinaţiilor de Zn(II), ca pigment alb în ceramică, la prelucrarea cauciucului.

Cianuri, $M(CN)_2$. Cianurile metalelor din grupa a II-B, cu solubilitate mică în apă, au tendinţa pronunţată de a forma cianuri complexe, solubile:

$$M^{2+} + 2\ CN^- = M(CN)_2 \ ; \ M(CN)_2 + 2CN^- = [M(CN)_4]^{2-}$$

Interesantă este comportarea diferită a cianurilor complexe de Zn şi de Cd la tratare cu H_2S ; complexul de Cd(II) se descompune cu formare de CdS în timp ce la Zn acest proces nu are loc :

$$Na_2[Cd(CN)_4] + 2\ H_2S = CdS + 4\ HCN + 2\ Na_2S$$

Pe această proprietate se bazează una dintre posibilităţile de separare a Cd(II) de Zn(II) în chimia analitică.

Combinaţiile complexe ale M(II) conţin ionii centrali înconjuraţi tetraedric de liganzi (n.c.=4), ca de exemplu : $[MX_4]^{2-}$, $[M(CN)_4]^{2-}$, $[M(acac)_2]^{0}$, $[M(C_2O_4)_2]^{2-}$ etc.

9.METALE DIN BLOCUL f

9.1.Generalităţi

Metalele din blocul f formează două serii de elemente de tranziţie internă în a căror structură electronică orbitalul în curs de ocupare este de tip (n-2)f, cu n=6 şi 7.Denumirea lor derivă de le cele două elemente din grupa a III-B, La şi Ac, cu care se aseamănă prin proprietăţile lor fizice şi chimice. Astfel,de la lantan, cu structura electronică periferică $5d^16s^2$ derivă prima serie de 14 elemente numite lantanide (lantanoide), cu Z : 58-71,cu structure periferică ideală :$4f^{1-14}5d^16s^2$; de la actiniu,cu structura periferică $6d^17s^2$, derivă cea de a doua serie de metale din blocul f numite actinide (actinoide), cu Z: 90...103, cu structura periferică ideală :$5f^{1-14}6d^17s^2$. Astfel,elementele din cele două serii de tranziţie internă fac parte din grupele III-B,perioadele 6 şi 7 ale sistemului periodic.

Studierea împreună a acestor elemente este condiţionată de similaritatea structurii electronice a atomilor lor. Astfel,spre deosebire de elementele din blocul d, la acestea,electronul distinctiv se plasează în stratul antipenultim şi anume în orbitalele 4f respectiv 5f, stratul electronic exterior avînd 2 electroni s şi unul d. Există , însă, şi excepţii de la structura electronică ideală ;tab.9.1. De exemplu, atomii elementelor: gadoliniu,luteţiu-dintre lantanide şi protactiniu, uraniu,neptuniu, curium şi laurenciu -dintre actinide, conţin cîte un electron în orbitalul 5d respectiv 6d; thoriul conţine doi electroni în orbitalele 6d , ceriul conţine doi electroni în orbitalele 4f ş.a.m.d: tab 9.1.

Tab.9.1.Structura electronică a lantanidelor şi actinidelor

Lantanide			Actinide		
Element	Simbol	Struc.electr.	Element	Simbol	Struc.electr.
Ceriu	$_{58}Ce$	/Xe/$4f^26s^2$	Thoriu	$_{90}Th$	/Rn/$6d^27s^2$
Praseodiu	$_{59}Pr$	/Xe/$4f^36s^2$	Protactiniu	$_{91}Pa$	/Rn/$5f^26d^17s^2$
Neodiu	$_{60}Nd$	/Xe/$4f^46s^2$	Uraniu	$_{92}U$	/Rn/$5f^36d^17s^2$
Prometiu	$_{61}Pm$	/Xe/$4f^56s^2$	Neptuniu	$_{93}Np$	/Rn/$5f^46d^17s^2$
Samariu	$_{62}Sm$	/Xe/$4f^66s^2$	Plutoniu	$_{94}Pu$	/Rn/$5f^67s^2$
Europiu	$_{63}Eu$	/Xe/$4f^76s^2$	Americiu	$_{95}Am$	/Rn/$5f^77s^2$

Tab.9.1. continuare

Lantanide			Actinide		
Gadoliniu	$_{64}Gd$	$/Xe/4f^{7}5d^{1}6s^{2}$	Curiu	$_{96}Cm$	$/Rn/5f^{7}6d^{1}7s^{2}$
Terbiu	$_{65}Tb$	$/Xe/4f^{9}6s^{2}$	Berkeliu	$_{97}Bk$	$/Rn/5f^{8}6d^{1}7s^{2}$
Disprosiu	$_{66}Dy$	$/Xe/4f^{10}6s^{2}$	Californiu	$_{98}Cf$	$/Rn/5f^{10}7s^{2}$
Holmiu	$_{67}Ho$	$/Xe/4f^{11}6s^{2}$	Einsteiniu	$_{99}Es$	$/Rn/5f^{11}7s^{2}$
Erbiu	$_{68}Er$	$/Xe/4f^{12}6s^{2}$	Fermiu	$_{100}Fm$	$/Rn/5f^{12}7s^{2}$
Tuliu	$_{69}Tm$	$/Xe/4f^{13}6s^{2}$	Mendeleeviu	$_{101}Md$	$/Rn/5f^{13}7s^{2}$
Yterbiu	$_{70}Yb$	$/Xe/4f^{14}6s^{2}$	Nobeliu	$_{102}No$	$/Rn/5f^{14}7s^{2}$
Lutețiu	$_{71}Lu$	$/Xe/4f^{14}5d^{1}6s^{2}$	Lawrenciu	$_{103}Lw$	$/Rn/5f^{14}6d^{1}7s^{2}$

Dintre lantanide, numai promețiul este radioactiv ; în schimb, toate actinidele sînt radioactive și se obțin pe cale artificială chiar dacă neptuniul și plutoniul au fost identificate și în natură ca rezultat al unor reacții nucleare ale uraniului.

9.2.Generalități despre lantanide

Cele 14 elemente numite lantanide (lantanoide) se caracterizează prin aceea că atomii lor posedă configurația electronică cu orbitalele exterioare $5s^2$,$5p^6$ și $6s^2$ complet ocupate, iar orbitalele 4f sînt ocupate cu 2-12 electroni, gadoliniul și lutețiul avînd și un electron într-un orbital 5d.

După valorile electronegativităților,lantanidele prezintă caracter tipic metalic. Prin pierderea celor doi electroni 6s și a unui electron din 4f(sau din orbitalele 5d, la Gd și Lu) trec în ioni Ln^{3+}, starea de oxidare +III fiind caracteristică acestor elemente. O serie de lantanide (Ce, Tb) formează compuși și în starea de oxidare +IV ,corespunzător configurațiilor /Xe/ respectiv $/Xe/4f^7$. In acest caz, compușii lor sînt mai puțin stabili,funcționînd ca oxidanți (mai ales la Ce^{4+}).

Spre deosebire de restul elementelor,la care razele atomice și ionice variază periodic cu numărul atomic,în seria lantanidelor se observă o scădere continuă a acestor parametri,de la Ce la Lu. Acest fenomen,cunoscut sub numele de "contracția lantanidelor" se datorește ecranării importante a subnivelului 4f, cu implicații a-

-sura proprietăţilor lor fizice.

Proprietăţile magnetice şi optice ale lantanidelor sînt, de asemenea, diferite de cele ale altor metale. Astfel, Gd şi Dy sînt feromagnetice iar celelalte metale sînt paramagnetice. Ionii lantanidelor, cu excepţia celor de tip $f^0(Ce^{4+})$ şi f^{14} (Yb^{2+},Lu^{2+}) care sînt diamagnetici, prezintă un paramagnetism pronunţat, corelat cu numărul de electroni necuplaţi. Majoritatea ionilor sînt colorati, atît în compuşi cristalizaţi cît şi în soluţie apoasă ; ionii La^{3+}, Ce^{3+}, Gd^{3+} şi Lu^{3+} sînt incolori. Secvenţa de culoare în funcţie de numărul electronilor necuplaţi din seria Ce-Gd se repetă în seria Lu-Gd.

Lantanidele se găsesc în natură puţin răspîndite (2.10^{-2}%), formînd de regulă amestecuri de oxizi împreună cu Sc, Y şi La - cu care se aseamănă din punct de vedere fizico-chimic, constituind familia pămînturilor rare. Dintre lantanide, cel mai răspîndit este ceriul ($4,3.10^{-3}$%).

Materia primă pentru obţinerea lantanidelor o constituie nisipul monazitic ce conţine silicaţi şi fosfaţi de Y,La,Ce...Pr,Th, din care metalele se extrag prin solubilizare cu acid sulfuric urmată de convertirea sulfaţilor în oxalaţi şi calcinarea acestora la oxizi. In final oxizii se reduc la metale libere. In stare metalică, lantanidele se obţin sub forma unui amestec numit "misch-metal (metal mixt), în mare parte de tip ceric (90%Ce). Separarea lantanidelor sub formă de săruri, care au proprietatea de izomorfism, este foarte dificilă din cauza extraordinarei asemănări fizico-chimice. De aceea, aceasta se realizează prin metode adecvate ca: precipitări bazice fracţionate, cromatografie prin schimb ionic etc.

Obţinerea industrială a lantanidelor, în stare metalică sau sub formă de aliaje, se realizează prin electroliza clorurilor topite sau prin reducerea oxizilor sau a clorurilor cu Mg sau Ca. Purificarea metalelor se realizează prin distilarea în vid a amalgamelor.

9.2.1. Proprietăţi fizice şi chimice

In stare liberă, lantanidele sînt metale strălucitoare ca fierul sau argintul, culoarea lor depinzînd de natura impurităţilor sau de formarea la suprafaţă a unor pelicule de oxizi sau nitruri. Densitatea lor creşte monoton cu Z, cu excepţia Eu şi Yb. Prezintă în general puncte de topire şi de fierbere ridicate. Duritatea lor

lor este mică dar sînt metale suficient de maleabile (în special Yb şi Eu). In schimb, conductibilităţile termice şi electrice sînt foarte scăzute ; lantanul devine supraconductor la temperaturi apropiate de zero grade absolut.

Lantanidele şi combinaţiile lor sînt puternic paramagnetice; Gd, Tb, Ho, Dy şi Er prezintă proprietăţi feromagnetice.

Prin topire cu metale tranziţionale grele, lantanidele formează numeroase aliaje. Dintre acestea, se remarcă aliajele binare de tip Ln-M (Eu-Cu, Gd-Ag) cu structuri de tip CsCl şi aliajele cu cobalt ($CeCo_5$, $PrCo_5$, $SmCo_5$) care prezintă proprietăţi magnetice speciale, fiind utilizate la obţinerea magneţilor permanenţi.

Din punct de vedere chimic, lantanidele sînt elemente suficient de reactive ; după valorile potenţialelor standard de electrod, $\mathcal{E}^{o}_{M^{3+}/M}$, cuprinse în domeniul : -2,4 ... -2,7 V, ele se plasează, în seria tensiunilor, între Na şi Sc.

In aer uscat, lantanidele, spre deosebire de lantan, sînt relativ stabile ; totuşi, în timp, îşi pierd luciul metalic datorită oxidării superficiale cu formarea unui strat de oxid. Incălzite la 200-400°C, se aprind cu formare de oxizi, ceriul fiind piroforic în stare de pulbere : $2Ln + 3/2\ O_2 = Ln_2O_3$. La cald, ele reacţionează, de asemenea, cu X_2, N_2, S, C, Si, P, H_2 , formînd combinaţii de tipul : LnX_3, LnN, Ln_2S_3 sau compuşi interstiţiali ca de exemplu: CeH_3, NdH_3 etc. Remarcabilă este înalta refractaritate a sulfurilor, cu temperaturi de topire peste 2000°C.

Lantanidele descompun apa la cald cu degajare de hidrogen şi se dizolvă în acizi minerali, diluaţi şi concentraţi (cu excepţia ceriului care nu se dizolvă în HNO_3 diluat), cu formare de săruri de Ln^{3+}.

$$Ln + 3\ H_2O = Ln(OH)_3 + 3/2\ H_2 \ ; \ Ln + 3HCl = LnCl_3 + 3/2\ H_2$$

Europiul şi yterbiul se dizolvă şi în amoniac lichid (ca şi metalele din grupele I-A şi II-A) cu formarea unor soluţii de culoare albastră.

9.2.2. Combinaţiile lantanidelor

Starea de oxidare +III este comună tuturor lantanidelor. Unele lantanide pot forma combinaţii şi în starea de oxidare +IV, ca de exemplu Ce(IV) sau +II, cum este cazul Eu(II). In general, compuşii lantanidelor prezintă legături cu caracter ionic.

Combinaţii cu Ln(III)

In starea de oxidare +III, lantanidele formează cei mai numeroşi şi stabili compuşi.

Oxizii, Ln_2O_3, se obţin prin calcinarea oxalaţilor, azotaţilor seu a sulfaţilor metalici. Sînt insolubili în apă dar prezintă caracter puternic bazic care scade de la Ce la Lu. Cu apa formează hidroxizii corespunzători: $Ln_2O_3 + 3\ H_2O = 2\ Ln(OH)_3$.

Hidroxizii, $Ln(OH)_3$, se obţin sub formă de precipitate gelatinoase, prin tratarea sărurilor de Ln(III) cu alcalii sau cu amoniac. Sînt greu solubili în apă, dar prezintă caracter bazic ce scade odată cu creşterea numărului atomic al lantanidului.

Săruri simple ale Ln(III). Combinaţiile lantanidelor solubile în apă sînt: clorurile, nitraţii şi sulfaţii. Sulfurile, fluorurile, fosfaţii, carbonaţii şi oxalaţii sînt greu solubili în apă. In general, sărurile lantanidelor trivalente formează cristalohidraţi.

Halogenurile, LnX_3, se obţin prin reacţia oxizilor cu halogenuri de amoniu :

$$Ln_2O_3 + 6\ NH_4Cl = 2\ LnCl_3 + 3\ H_2O + 6\ NH_3$$

Fluorurile sînt greu solubile în apă iar celelalte halogenuri separă din soluţii apoase sub forma cristalohidraţilor cu 6 sau 7 H_2O.

Sulfaţii sînt de tipul $Ln_2(SO_4)_3 . 18\ H_2O$ a căror solubilitate scade de la Ce la Lu; se cunosc şi sulfaţi dubli de tipul : $Ln_2(SO_4)_3 . 3Na_2SO_4 . 13\ H_2O$ sau $M^I Ln(SO_4)_2 . xH_2O$.

Ionii Ln^{3+} formează o serie de combinaţii complexe, dintre care se remarcă: halogeno- complecşii, $[LnX_4]^-$ şi combinaţiile complexe de tipul chelaţilor, cum este $[Ln(acac)_3]^0$.

Combinaţii cu Ln(IV)

O serie de lantanide, printre care: Ce, Pr, Nd, Tb şi Dy pot forma compuşi şi în starea de oxidare +IV. Aceştia sînt, însă, nestabili avînd caracter oxidant, datorită tendinţei de a trece în ioni Ln(III). Cele mai importante şi, relativ, mai stabile , sînt combinaţiile cu Ce(IV).

Toate sărurile cerice hidrolizează în apă cu formarea unor săruri bazice şi prezintă caracter puternic oxidant; potenţialul standard de electrod $\mathcal{E}^\circ_{Ce^{4+}/Ce^{3+}} = -1,6$ V face ca ionul Ce^{4+} să fie redus, în soluţie apoasă, chiar de reducători slabi, cum sînt:

Fe^{2+}, NO_2^-, I^-, H_2O_2, acid oxalic etc. Pe această proprietate se bazează utilizarea sărurilor cerice în analiza volumetrică prin reacţii redox (cerimetria), cînd reducerea Ce^{4+} la Ce^{3+} este însoţită de decolorarea soluţiei cerice:

$$\underset{\text{(galben)}}{Ce^{4+}} + e^- \rightleftharpoons \underset{\text{(incolor)}}{Ce^{3+}} \quad ; \quad \mathcal{E}^\circ = +1{,}16 \text{ V}$$

In cerimetrie se foloseşte, frecvent, sulfatul ceric ca oxidant:

$$2\,Ce(SO_4)_2 + 2\,KI = Ce_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + I_2 \quad ;$$

$$2\,Ce(SO_4)_2 + 2\,FeSO_4 = Fe_2(SO_4)_3 + Ce_2(SO_4)_3$$

9.3. Actinide

. . . Caractere generale

După actiniu, care este primul termen din cea de a patra serie de elemente de tranziţie de tip d, element situat în grupa a III-B, perioada a 7-a a sistemului periodic, cu orbitalul 6 d ocupat cu un singur electron, urmează cea de a doua serie de elemente de tranziţie internă, în care electronii se plasează, ca şi la lantanide, în antipenultimul strat, adică în orbitalele 5 f (orbitalele 6s şi 6p fiind complet ocupate cu electroni). Cele 14 elemente, din această serie, se numesc <u>actinide</u> (actinoide), întrucît, ca şi actiniu, prezintă 3 electroni (2 de tip s şi unul de tip d) capabili de a participa, relativ uşor, la formarea legăturilor chimice.

Actinidele, elemente cu Z = 90...103, au structura periferică ideală: $/Rn/5f^{1-14}6d^{1}7s^{2}$. După cum se vede din tabelul 9.1(pg.583) numai unele elemente (Pa, U, Np, Pu, Cm şi Lw) respectă structura ideală.

Din acest punct de vedere, există o analogie între cele două serii de elemente de tranziţie internă, lantanide şi actinide. Totuşi, prezenţa orbitalelor 5f şi 6d, în structura actinidelor, determină unele diferenţieri privind comportarea chimică, comparativ cu cea a lantanidelor. Exercitînd o ecranare mai puternică a nivelelor atomice, electronii exteriori ai atomilor actinidelor sînt mai slab atraşi de nucleele atomice decît la lantanide. In consecinţă, orbitalele 6d ai primelor actinide, cu Z = 90-95, sînt mai stabili decît orbitalii 5f ai actinidelor din a doua parte a

seriei cu Z între 96 şi 103, ceea ce favorizează apariţia unor diferenţe între actinide. Aceste diferenţe se manifestă în primul rînd în posibilitatea apariţiei unor stări de oxidare superioare şi a unor proprietăţi specifice. Din acest punct de vedere, actinidele se împart în două grupe :

a. Actinide usoare (uranide): Th, Pa, U, Np, Pu şi Am), ce prezintă alături de starea de oxidare +III şi stări de oxidare superioare (+VI).

b. Actinide grele (curide): Cm, Bk, Cf, Es, Fm, Md, No şi Lw.

Analogia dintre cele două serii de elemente de tranziţie internă este redată şi prin alte proprietăţi fizico-chimice. Astfel, şi în cazul actinidelor apare fenomenul de contracţie a volumelor atomice cu consecinţe asupra proprietăţilor fizice şi chimice. De asemenea, proprietăţile magnetice sînt funcţie de numărul electronilor necuplaţi iar proprietăţile optice (culoarea) ale ionilor actinidelor sînt analoage cu ale lantanidelor corespunzătoare.

Toate actinidele sînt radioactive, Dintre ele numai Th, Pa şi U apar şi în scoarţa terestră.

Thoriul se găseşte în natură în proporţie de 8.10^{4} %, comparabil cu Be şi Pb, fiind reprezentat prin 6 izotopi. Aceşti izotopi se găsesc în minerale naturale de thoriu cum sînt: monazita şi thorita ($ThSiO_4$).

Uraniul natural este un amestec de trei izotopi: ^{238}U, în proporţie de 99,28 % (generatorul familiei uraniului), ^{235}U, în proporţie de 0,71 % (generatorul familiei actiniului) şi ^{234}U, în proporţie de 0,005 % (membru al familiei uraniului). In scoarţa terestră, uraniul se găseşte foarte fin dispersat, în proporţie de 3.10^{-4}%, comparabilă cu cea a iodului, titanului şi plumbului. Principalele minerale de uraniu sînt: U_3O_8 (pechblenda) şi UO_2-UO_3 (uranitul).

Pentru obţinerea U şi Th, singurele care se găsesc în natură sub formă de izotopi cu viaţă mai lungă, se prelucrează pechblenda (pentru U) şi nisipurile monazitice (pentru Th).

Uraniul se separă din minereuri de pechblendă prin dezagregare acidă sau alcalină. Dezagregarea acidă se aplică minereurilor sărace în carbonaţi, cînd prin tratare cu H_2SO_4, se obţine sulfat de uranil :

$$2\ U_3O_8 + 6\ H_2SO_4 + O_2 \rightleftharpoons 6\ UO_2SO_4 + 6\ H_2O$$

Procedeul alcalin se aplică minereurilor cu un conținut ridicat în carbonați, când la tratare cu ioni CO_3^{2-} se obțin complecși solubili de tipul $[UO_2(CO_3)_3]^{4-}$:

$$UO_2 + 3\ CO_3^{2-} + H_2O + 1/2O_2 = [UO_2(CO_3)_3]^{4-} + 2\ HO^-$$

Separarea și purificarea uraniului din soluție se realizează prin precipitări chimice, prin schimb ionic sau prin extracție cu solvenți selectivi. Ca agenți precipitanți se folosesc :NH_4OH, $(NH_4)_2S$, când uraniul separă sub formă de uranați, Na_2UO_4, sulfură de uranil, UO_2S sau diuranat, $Na_2U_2O_7$.

Când uraniul este trecut în soluție sub formă de ioni uranil, UO_2^{2+}, se folosesc schimbători cationici ca :Amberlit I.R.-100,105, Dowex-50, Wofatit PK sa KS ; când el se găsește sub formă de anioni, separarea se face cu ajutorul schimbătorilor anionici de tip; Amberlit 4B, Dowex-1 și 2.

Obținerea uraniului metalic se realizează prin reducerea tetrahalogenurilor sau a dioxidului de uraniu cu Na, Ca sau Mg :

$$UO_2 + 2\ M = U + 2\ M\ (M = Ca, Mg)$$

Pe cale artificială, uraniul se obține prin iradierea thoriului conform reacției nucleare :

$$^{232}_{90}Th\ (n,\gamma)\ ^{233}_{90}Th \xrightarrow[23,5\ min.]{\beta^-}\ ^{233}_{91}Pa \xrightarrow[27,4\ zile]{\beta^-}\ ^{233}_{92}U$$

Neptuniul, plutoniul și celelalte actinide se obțin numai pe cale artificială din $^{238}_{92}U$; de aici și numele acestor elemente de transuraniene.

In stare metalică, actinidele ușoare au culoare albă sau albcenușie, strălucitoare, prezentînd mai multe modificații alotrope. Thoriul și uraniul,în stare pură, sînt relativ moi și se pot prelucra mecanic, fiind ductile și maleabile ca și platina. Toate sînt metale grele. Sînt elemente radioactive avînd izotopi naturali și artificiali. Izotopii artificiali : ^{235}U, ^{233}U și ^{239}Pu au proprietatea de a fisiona.

Din punct de vedere chimic, Th se aseamănă cu lantanidele și cu Zr, iar protactiniul se aseamănă cu Ta,Ti și Zr.

Actinidele ușoare sînt metale active. Astfel, uraniul descompune apa la temperatura ordinară și violent la 100°C, cu degajare de hidrogen. Uraniul se combină ușor cu oxigenul, la 150°C, formînd U_3O_8. Thoriul formează combinațiile cele mai stabile în starea de oxidare +IV, protactiniul- în starea de oxidare +V, Np

U şi Pu - +VI iar americiu - +III. Prin dizolvarea thoriului şi uraniului în HCl se obţin tetrahalogenuri. Dizolvarea uraniului în H_2SO_4 conduce la $U(SO_4)_2$, iar sub acţiunea acidului azotic se obţine azotatul de uranil, $UO_2(NO_3)_2$.

Combinaţiile cu U(III), Np(III) şi Pu(III) sînt foarte nestabile, avînd caracter reducător :

$$2UCl_3 + 4\ H_2O = 2\ U(OH)_2Cl_2 + H_2 + 2\ HCl$$

Combinaţiile actinidelor în starea de oxidare +IV sînt caracteristice thoriului dar se întîlnesc şi la : U,Np,Pu şi Am. Dintre acestea, combinaţiile cu U(IV), de culoare verde, puţin stabile în aer, se oxidează uşor trecînd în compuşi de uranil care conţin cationul UO_2^{2+}. Tetrahalogenurile de uraniu se obţin prin tratarea uraniului sau a UO_2 cu hidracizii corespunzători

Combinaţiile cu Act(VI) sînt caractersitice uraniului şi plutoniului dar se întîlnesc şi la Np şi Am sub forma oxocationilor "actinil" de tipul $ActO_2^{2+}$: UO_2^{2+}(uranil), NpO_2^{2+}(neptunil), PuO_2^{2+} (plutonil), AmO_2^{2+}(americil).

Combinaţiile cele mai importante ale Act(VI) sînt cele ale uraniului. Astfel, trioxidul de uraniu, UO_3, de culoare galbenă, se obţine prin calcinarea sărurilor de uranil şi a celor de U(IV). Este oxidul cel mai important al uraniului şi constituie componenta utilă a mineralului natural numit pechblendă.

Dintre halogenuri notăm UF_6, foarte volatilă, utilizată în tehnica nucleară la separarea ^{235}U de ^{238}U.

O mare diversitate de compuşi cu U(VI) apare sub forma sărurilor de uranil ce conţin cationul UO_2^{2+}. Dintre acestea se menţionează : UO_2X_2, $UO_2(NO_3)_2$, $UO_2SO_4 \cdot 3H_2O$, $UO_2(CH_3COO)_2$; acetatul de uranil este utilizat la identificarea unor cationi metalici, mono - şi divalenţi, prin precipitarea lor sub forma unor acetaţi dubli, greu solubili de tipul : $M^I[UO_2(CH_3COO)_3]$ şi $M^{II}[UO_2(CH_3COO)_3]_2 \cdot nH_2O$. Oxidul de forma U_3O_8 poate fi considerat drept un uranat (VI) de uraniu (IV), adică : $U^{IV}(U^{VI}O_4)_2$ - sarea acidului ipotetic, H_2UO_4 (acid uranic).

In general, stabilitatea compuşilor cu Act(VI) scade în seria : U > Np > Pu > Am.

Actinidele grele se găsesc în soluţie numai sub formă de Act(III). Toate actinidele au acţiune toxică asupra organismului, producînd grave efecte biologice prin iradiere (maladia actinică). Uraniul-235 şi plutoniul-239 constituie excelente materiale combustibile pentru reactorii nucleari.

BIBLIOGRAFIE

1.C.D.Neniţescu, "Chimie generală", editura didactică şi pedagogică, Bucureşti,1985.
2.Gh.Mareu, M.Brezeanu, Agneta Bîtcă, Cornelia Bejan,Rodica Cătuneanu, "Chimie anorganică".Editura didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1981
3.D.Negoiu,"Tratat de chimie anorganică ", vol.I-II, editura tehnică, Bucureşti, 1972
4.I.Grecu, Th.Goina, "Chimie anorganică",editura didactică şi pedagogică, Bucureşti,1982
5.C.Macarovici,"Chimie anorganică.Metale ",editura didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1972
6.Gh.Mareu, "Chimia metalelor",editura didactică şi pedagogică, Bucureşti,1979
7.Raluca Ripan,I.Ceteanu,"Chimia metalelor",editura didactică şi pedagogică,Bucureşti,1967 ,vol.I
8.Raluca Ripan,I.Ceteanu , "Chimia metalelor ",vol.II,editura didactică şi pedagogică,Bucureşti,1969
9.P.Spacu, C-ţa Gheorghiu, Marta Stan, M.Brezeanu,"Tratat de Chimie anorganică", vol.III.Editura didactică şi pedagogică, Bucureşti,1978
10.N.Ahmetov, "Inorganic Chemistry". Traducere din limba rusă. Mir Publischers Moscow, 1973
11.C.S.Phillips and J.R.P. Williams, "Inorganic Chemistry ". Clarendon Press, Oxford,1965,vol.I.
12.P.I.Durrant and B.Durrant, "Introduction to Advanced Inorganic Chemistry", Longmans, London,1971
13.M.Brezeanu, P.Spacu, "Chimia combinaţiilor complexe ",editura didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1974.
14.A.F.Wells, "Structural Inorganic Chemistry", London Oxford University Press,1962.